



Universidad del norte
Departamento de Física y Geociencias
Barranquilla – Colombia

Adsorción e incorporación de carbono en la superficie
(110)GaAs

Melissa Romero Baños

Universidad del norte
División de Ciencias Básicas
Departamento de Física y Geociencias
Barranquilla – Colombia

Adsorción e incorporación de carbono en la superficie
(110)GaAs

Tesis de Maestría

Presentado por:
Melissa Romero Baños

Director:
Dr. William López Pérez

23 de noviembre de 2018

Página de aceptación

El presente trabajo cumple con los requisitos exigidos por la Universidad del Norte para que se registre ante la División de Ciencias Básicas como Tesis de Maestría

Director

Dr. William López Pérez

Departamento de Física y Geociencias, Universidad del Norte

Jurados de Tesis

Dra. Sandra Cotes Oyaga

Departamento de Biología y Química, Universidad del Norte

Dr. Milton Manotas Albor

Departamento de Física y Geociencias, Universidad del Norte

DEDICATORIA

Dedico de manera muy especial esta tesis a dos personas que hoy no están a mi lado aquí en la tierra, pero sé que desde el cielo me están observando y saben cómo ha sido todo este proceso.

*Hoy no puedo abrazarlos y decirles lo feliz que me siento por cumplir esta meta, pero quiero que sepan que todo esto es dedicado a ustedes: Ana Arrieta y Gregorio Baños... Ustedes no solo fueron mis abuelos, sino, los mejores padres que Dios me pudo enviar...
Los amaré toda la vida.*

¡Gracias!

Agradecimientos

Agradezco al Dr. William López Pérez por todo su apoyo, paciencia y dedicación a lo largo del desarrollo de la tesis, y sobre todo por depositar su confianza en mí. Gracias por ser un padre, no solo académico, sino también de la vida.

Muchas gracias a los profesores del Departamento de Física y Geociencias por acompañarme en este proceso de formación, por su apoyo y su cariño. Un agradecimiento especial al profesor Carlos Pinilla por creer en mí antes de todo este proceso.

Agradezco a mis compañeros y amigos de la maestría, por tan hermosos momentos compartidos. Por alentarme en todos los momentos difíciles y buenos que he pasado a través de este proceso.

Gracias a mi familia, por su apoyo incondicional, por su paciencia y por su amor. Sin ustedes esto no hubiera sido posible. Ustedes son mi motor.

Gracias al apoyo de la Universidad del Norte por el uso del HPC granado.

Gracias a todas las personas que a lo largo de estos dos años aportaron a mi vida, Dios los puso en mi camino para que el recorrido fuera mucho más fácil.

Esta investigación contó con la financiación de Colciencias en el marco del proyecto de investigación “PROPIEDADES MECANICAS Y OPTOELECTRONICAS DE LA ADSORCION DE GRAFENO SOBRE LAS SUPERFICES (110) Y (111) DE SEMICONDUCTORES III-V PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES”, identificado con código 1215-712-50192 y contrato FP44842-110-2016.

Tabla de Contenido

1. INTRODUCCIÓN	13
1.1. Superficies	13
1.2. Obtención experimental de una superficie	16
1.3. Importancia Tecnológica	17
1.4. Procesos de adsorción	18
1.5. Procesos de Incorporación	21
1.6. Estado del arte	22
1.7. Objetivos	24
1.7.1. <i>Objetivo general</i>	24
1.7.2. <i>Objetivos específicos</i>	24
2. MÉTODO TEÓRICO	26
2.1. El problema de muchos cuerpos	26
2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer	27
2.3. Teoría del funcional de la densidad (DFT)	29
2.4. Autoconsistencia	38
2.5. Estabilidad del sistema	39
3. METODOLOGÍA	42
3.1. Estructura cristalina del GaAs	42
3.2. Construcción de la superficie (110) GaAs en la geometría 1x1	42
3.3. Construcción de la superficie (110)GaAs en las geometrías 1x2 y 2x1	46
3.4. Condiciones de cálculo	47
4. PROPIEDADES ESTRUCTURALES, MECÁNICAS, TÉRMICAS Y ELECTRÓNICAS DEL GaAs	49
4.1. Optimización de malla K y energía de corte	49
4.2. Parámetros estructurales	50
4.3. Parámetros mecánicos	53
4.4. Parámetros térmicos	56
4.5. Estructuras electrónicas	58
5. ADSORCIÓN E INCORPORACIÓN DE CARBONO EN LA SUPERFICIE (110)GaAs EN LA GEOMETRÍA 1x1	61
5.1. La superficie limpia (110)GaAs en la geometría 1x1	61
5.2. Adsorción de carbono sobre la superficie (110)GaAs en la geometría 1x1	65

5.3. Incorporación de carbono en la superficie (110)GaAs en la geometría 1x1.....	76
6. ADSORCIÓN E INCORPORACIÓN DE MEDIA MONOCAPA DE CARBONO EN LA SUPERFICIE (110)GaAs	88
6.1. Adsorción e incorporación de media monocapa de carbono en la superficie (110)GaAs en la geometría 1x2.....	88
6.2. Adsorción e incorporación de media monocapa de carbono en la superficie (110)GaAs en la geometría 2x1.....	91
6.3. Comparación energética entre los efectos de adsorción e incorporación en las geometrías 1x2 y 2x1	93
7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	99
8. REFERENCIAS	101

Índice de figuras

Figura 1. 1. Representación de los planos atómicos con índices bajos para la estructura FCC	14
Figura 1. 2. Representación esquemática de los procesos de relajación y reconstrucción en una superficie	15
Figura 1. 3. Representación de una superficie, y balance de fuerzas en la superficie y el interior de un sólido.....	16
Figura 1. 4. Proceso de crecimiento de una capa de un compuesto AB por exposición alternada de la superficie a los átomos.....	16
Figura 1. 5. Diagrama esquemático de la epitaxia metalorgánica en fase de vapor.....	17
Figura 1. 6. Representación esquemática de la catálisis heterogénea.	18
Figura 1. 7. Mecanismo de Adsorción.....	19
Figura 2. 1. Representación esquemática del teorema de Hohenberg y Kohn.....	30
Figura 2. 2. Representación esquemática del Ansatz de Kohn-Sham	32
Figura 2. 3. Core y representación de “core congelado” o pseudocore para el átomo de carbono.....	36
Figura 2. 4. Representación esquemática de las funciones de onda real de todos los electrones, con los potenciales correspondientes	37
Figura 2. 5. Esquema del ciclo de Autoconsistencia para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham.....	39
Figura 3. 1. Estructura cristalina Zinc-blenda del GaAs..	42
Figura 3. 2. Representación gráfica de la construcción de la superficie (110) GaAs.....	43
Figura 3. 3. Vista lateral de la celda unidad seleccionada para la construcción de la terraza atómica que representa de la superficie (110)GaAs.....	44

Figura 3. 4. Esquema de supercelda para la construcción de la superficie (110)GaAs en la geometría 1x1	46
Figura 3. 5. Geometría 1x2 de la superficie (110)GaAs.....	46
Figura 3. 6. Geometría 2x1 de la superficie (110)GaAs.....	47
Figura 4. 1. Energía total versus malla de puntos-k, para una celda convencional tipo zinc-blenda del GaAs.	49
Figura 4. 2. Energía total versus energía de corte, para una celda convencional tipo zinc-blenda del GaAs.	50
Figura 4. 3. Volumen, módulo volumétrico, temperatura de Debye y capacidad calorífica del GaAs.....	58
Figura 4. 4. Estructura electronica del GaAs en fase zinc-blenda, calculado con el potencial GGA.....	59
Figura 4. 5. Estructura electronica del GaAs en fase zinc-blenda, calculado con el potencial LDA.	60
Figura 5. 1. Estructura relajada la superficie (110)GaAs-1x1	61
Figura 5. 2. Diagrama de la geometría de los enlaces que presentan los átomos en la superficie (110)GaAs-1x1.....	62
Figura 5. 3. Izquierda: Estructura de bandas de la superficie (110)GaAs. Derecha: Densidad de estados total y parcial para los orbitales del As y Ga de la superficie (110)GaAs.	64
Figura 5. 4. Representación gráfica de la función de localización electrónica calculada para la superficie limpia relajada (110)GaAs-1x1.	65
Figura 5. 5. Estructura atómica de la última bicapa de la superficie (110)GaAs, mostrando los sitios estudiados para el proceso de adsorción.	66
Figura 5. 6. Diagrama de las energias de formacion para la adsorción de un atomo de carbono sobre la superficie (110)GaAs-1x1.....	67

Figura 5. 7. Estructura esquemática de la vista lateral para los cuatro modelos de adsorción de carbono en la superficie (110)GaAs-1x1 con una monocapa de Carbono.	70
Figura 5. 8. E_{for} de los modelos propuestos para el estudio del proceso de adsorción de 1-MC de carbono en la superficie (110)GaAs.....	71
Figura 5. 9. Energías de formación relativas en función del potencial químico del As para todas las reconstrucciones obtenidas en el proceso de adsorción de carbono en la superficie (110)GaAs.	72
Figura 5. 10. Estructura esquemática calculada de la superficie (110)GaAs en la geometría 1x1 para el modelo T_{1c}	73
Figura 5. 11. Estructura de bandas del modelo T_{1c}	74
Figura 5. 12. Densidad de estados (DOS) de la reconstrucción más favorable energéticamente para la adsorción del átomo C-ad en el sitio T_{1c}	75
Figura 5. 13. Representación esquemática de las configuraciones sustitucionales e intersticiales en la superficie (110)GaAs-1x1, para el estudio del proceso de incorporación de carbono.....	76
Figura 5. 14. Vista lateral de la terraza atómica de la superficie (110)GaAs en la geometría 1x1 con átomos de C sustituyendo As y Ga.....	77
Figura 5. 15. E_{for} de las configuraciones consideradas para la incorporación de carbono en la superficie (110)GaAs relativas al sitio As-(0/1/0)..	78
Figura 5.16. Vista superior y lateral para los modelos de incorporación de 1-MC de carbono en la superficie (110)GaAs-1x1.	80
Figura 5. 17. Diagrama de energías de formación para 1-MC de C incorporada en la superficie (110)GaAs-1x1.....	80
Figura 5. 18. Energías de formación relativas en función al potencial químico relativo del As $\mu_{As} - \mu_{Asvol}$ para varias configuraciones de incorporación de carbono en la superficie (110)GaAs-1x1.....	82
Figura 5. 19. Reconstrucción obtenida para la incorporación más favorable, es decir, As-(0/1/0).	83
Figura 5. 20. Estructura de bandas de la configuración As-(0/1/0).....	84
Figura 5. 21. Densidad de estados (DOS) del modelo As-(0/1/0).....	85

Figura 5. 22. Potencial efectivo para el modelo As-(0/1/0) en condiciones de minima energia..	86
Figura 6. 1. Estructura esquemática de la vista lateral para los modelos de adsorción de $\frac{1}{2}$ -MC de C en la superficie (110)GaAs-1x2.....	89
Figura 6. 2. Energías de formación de los sistemas considerados para el estudio del proceso de adsorción de $\frac{1}{2}$ -MC de carbono en la superficie (110)GaAs-1x2.	89
Figura 6. 3. Estructura esquemática de la vista superior y lateral para los modelos de incorporación de $\frac{1}{2}$ -MC de C en la superficie (110)GaAs-1x2.....	90
Figura 6. 4. Energía de formación de los sistemas considerados para estudiar la adsorción de $\frac{1}{2}$ -MC de carbono en la superficie (110)GaAs-1x2.....	91
Figura 6. 5. Estructura esquemática para la adsorción de $\frac{1}{2}$ -MC de C en la superficie (110)GaAs-2x1.....	92
Figura 6. 6. Estructura esquemática para la incorporación de $\frac{1}{2}$ -MC de C en la superficie (110)GaAs-2x1.....	92
Figura 6. 7. Energías de formación relativas en función al potencial químico relativo del As $\mu_{As} - \mu_{Asvol}$ para varias configuraciones de adsorción e incorporación de carbono en la superficie (110)GaAs con geometrías 1x2 y 2x1..	94
Figura 6. 8. Estructura esquemática calculada de la superficie (110)GaAs-1x2.....	95
Figura 6. 9. Estructura de bandas de la superficie limpia (110)GaAs-1x2, y la reconstrucción ECLS-I-1x2.....	97
Figura 6. 10. Densidad de estados (DOS) de la reconstrucción I-ECLS en la superficie (110)GaAs-1x2.....	98

Resumen

En la presente investigación, se realizaron cálculos de primeros principios para obtener la estabilidad energética y la estructura electrónica de la adsorción e incorporación de carbono en la superficie (110)GaAs con geometrías 1x1, 1x2 y 2x1. Los cálculos se realizaron en el marco de la teoría del funcional densidad (DFT). Los efectos de intercambio y correlación se describen con la aproximación de gradiente generalizado (GGA). Las ecuaciones de Kohn-Sham se resuelven de manera autoconsistente usando una base de ondas planas, y una representación de pseudopotenciales para los estados de core. Se construyó una terraza atómica con ocho capas atómicas, y un vacío del orden de nueve capas atómicas equivalentes a $\sim 16\text{\AA}$. Los resultados de energía total en la geometría 1x1, muestran que la configuración más estable en la adsorción de carbono es T_{1c} , con formación de enlaces As-C dentro de la superficie. Sin embargo, las energías de formación revelan que la incorporación de C en los sitios sustitucionales de As es energéticamente más favorable, en buen acuerdo con los reportes experimentales. La estructura electrónica muestra que la configuración C-1 exhibe una brecha de energía prohibida indirecta Γ -X; mientras que para la incorporación As-(0/1/0) se observa un comportamiento semi-metálico con una brecha de energía directa en Γ - Γ . En las geometrías 1x2 y 2x1, el modelo con mayor favorabilidad energética corresponde al modelo de incorporación I-ECLS. La estructura electrónica de la reconstrucción I-ECLS muestra un comportamiento semiconductor con una brecha de energía prohibida directa en el punto Γ .

1. INTRODUCCIÓN

El creciente desarrollo tecnológico en la industria electrónica motiva un enorme interés en la búsqueda de nuevos materiales, que permitan optimizar el funcionamiento de los dispositivos electrónicos actuales y de nuevas tecnologías [1]. Una de las formas para optimizar los materiales existentes, consiste en modificarles las propiedades superficiales. Por tanto, es importante revisar brevemente algunos aspectos relevantes de las superficies de un material.

Una parte fundamental de la materia condensada es el estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de las superficies. En general, se encuentra que las superficies presentan propiedades distintas a las del volumen [2]. Esto se debe a que desaparece parte de las simetrías existentes en el interior del sólido. En los cristales, cuando se interrumpe la periodicidad para construir una superficie, cambia el ambiente que rodea a los átomos que se encuentran en las capas atómicas cercanas a la superficie [2]. En los últimos años, el estudio de las superficies de los sólidos ha despertado un creciente interés debido a los avances tecnológicos, al desarrollo de técnicas sensibles a la superficie, al conocimiento de los procesos que se presentan en ellas, y a la implementación de técnicas que han permitido conocer la disposición y composición atómica superficial. Una vez que se conoce la disposición y composición de los átomos en la superficie, es posible estudiar una variedad de fenómenos superficiales que involucran transporte atómico, tales como las reacciones superficiales. Además, se puede establecer cómo la velocidad y la trayectoria de reacción dependen de la estructura y composición de la superficie[3] .

1.1. Superficies

Para imaginar una superficie, es importante entender el concepto de interfaz de un sólido. Una interfaz sólida consiste en un pequeño número de capas atómicas que separan dos sólidos en contacto directo entre sí, donde las propiedades difieren significativamente del material en el volumen que ésta separa. La superficie de un sólido es un tipo de interfaz particularmente simple, en la que el sólido está en contacto con el medio circundante, es decir, la atmósfera o en el caso ideal, el vacío [3].

Dos aspectos relevantes de las superficies son su morfología y estructura. La morfología se asocia con una propiedad macroscópica del sólido, referida a la forma de la superficie o interfaz. La estructura, se refiere a una descripción microscópica, en la que se detalla el ordenamiento atómico de la superficie o interfaz [3].

Una de las grandes motivaciones para el estudio de las superficies, se debe a que en ellas se llevan a cabo las reacciones de catálisis heterogénea. Estas reacciones son la base de muchos procesos físicos y químicos a escala industrial. Las reacciones heterogéneas ocurren en sistemas donde se presentan dos o más fases, por ejemplo, sólido – líquido o gas – sólido. Estas reacciones ocurren en la interfaz entre dichas fases. En estas interfaces se reúnen las dos fases y los reactantes, además ocurre un intercambio de cargas [4].

La importancia de las superficies en estos procesos se debe a su inherente diferencia con el resto del sólido (volumen), porque sus enlaces son diferentes. Por esto, se espera que la física y la química de las superficies sean únicas. Los átomos de la superficie no pueden satisfacer los requerimientos de enlace del mismo modo que los átomos en el volumen, por lo que estos átomos siempre tenderán a reaccionar de algún modo, ya sea entre sí o con átomos diferentes. Este comportamiento lleva a la necesidad de entender el comportamiento de la estructura de la superficie limpia, y con la presencia de adsorbatos, para comprender los procesos químicos que se presentan en la superficie [4].

Una superficie limpia se puede obtener al realizar un corte a un cristal perfecto a lo largo de cualquier plano arbitrario. Los planos más destacados son aquellos que poseen índices bajos, porque son los planos más simples y con ángulos menos inclinados. Los planos con índices más bajos para la estructura cúbica centrada en las caras (FCC, por su nombre en inglés), tales como, (100), (110) y (111), se muestran en la Figura 1.1. Se puede notar, que estas superficies no son perfectamente isotrópicas, por lo tanto, es posible elegir varios sitios de alta simetría en cualquiera de estas superficies que son geométricamente únicos [5].

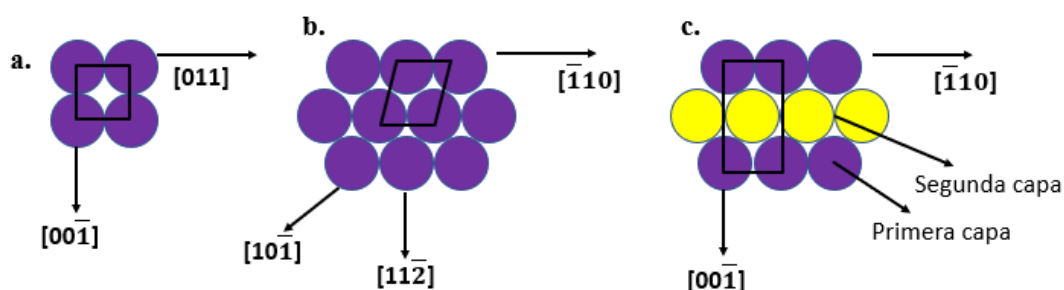


Figura 1. 1. Representación de los planos atómicos con índices bajos para la estructura FCC: **a.** FCC (100) **b.** FCC (111) **c.** FCC (110).

El plano FCC (110) (ver Figura 1.1.c.) presenta dos tipos de sitios activos: un sitio de puente largo entre dos átomos en filas adyacentes, y un sitio de puente corto entre dos átomos en la misma fila. La multitud de sitios disponibles en este tipo de superficie, basados en los resultados de la química de la coordinación, genera heterogeneidad en las interacciones de adsorbatos con dichas superficies. Este hecho, aumenta el interés del estudio de este tipo de superficies específicamente [4].

No todas las superficies son estables. La formación de una superficie es siempre endotérmica. Esto se debe a que cuando se crea una superficie se cortan enlaces que quedan no saturados hacia el vacío o entorno, perdiéndose la simetría translacional en el eje perpendicular a ésta. En la gran mayoría de los casos, las superficies formadas de planos con índices bajos son estabilizados con una relajación simple. Una relajación se define como un pequeño reacomodamiento de las capas superficiales [6]. Este re-arreglo, involucra ajustes en el espaciamiento perpendicular de las capas atómicas, y no hay cambio en la periodicidad paralela o de la simetría (ver Figura 1.2.b). Sin embargo, algunas veces la relajación de la capa superior no es suficiente para estabilizar la superficie, y los átomos reorganizan sus enlaces para minimizar la energía superficial; se dice que la superficie se ha

reconstruido. La reconstrucción hace referencia a cambios que no sólo afectan las distancias interatómicas, sino también a las disposiciones atómicas, dando lugar a modificaciones en la celda unidad de la superficie (ver Figura 1.2.c) [6].

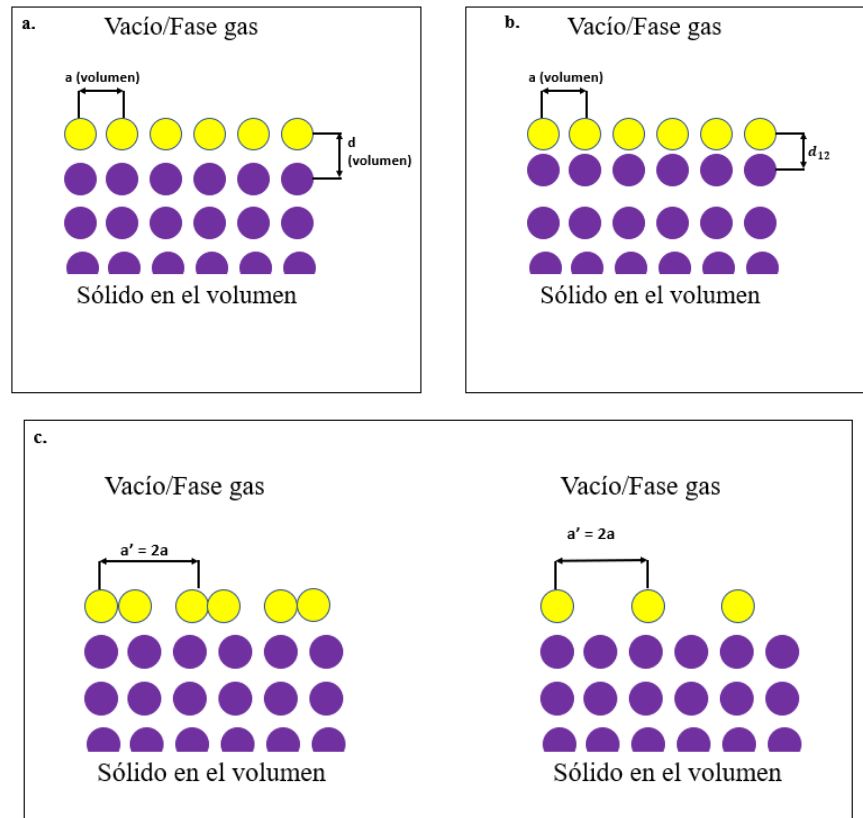


Figura 1. 2. Representación esquemática de los procesos de relajación y reconstrucción en una superficie: **a.** Superficie ideal **b.** Superficie relajada **c.** Superficie reconstruida

Para los semiconductores y las superficies polares, es una regla que las superficies se reconstruyan. Esto se puede atribuir a la presencia de enlaces sueltos en superficies covalentes, mientras que los electrones en superficies metálicas tienden a ocupar estados deslocalizados. Los electrones deslocalizados se ajustan más fácilmente a la relajación y se acomodan mejor a la estructura geométrica de los planos de índices bajos. Los enlaces sueltos son altamente energéticos, por lo tanto, los sólidos reaccionan de formas extremas para minimizar el número de estos enlaces presentes en la estructura [7].

Cualquier átomo que se localice en la superficie creada, disminuye el número de vecinos que poseía antes de la formación de la superficie, es decir, su número de coordinación es más pequeño que los que tenía en el volumen del sólido [8]. Esto permite que la superficie experimente un conjunto de fuerzas no balanceadas (Figura 1.3), lo cual se conoce como energía superficial. Esta energía superficial se podría comparar con la tensión superficial de los líquidos; sin embargo, tiene mayor fuerza debido a la mayor energía de cohesión en un sólido que en un líquido. Si una molécula con afinidad hacia estas valencias libres se acerca

lo suficiente, se puede producir un reordenamiento electrónico dentro de la molécula, algunas veces tan drástico como se observaría en una reacción química [9].

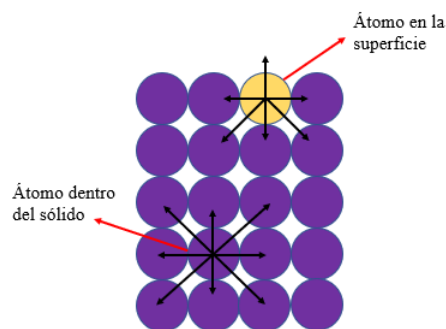


Figura 1. 3. Representación de una superficie, y balance de fuerzas en la superficie y el interior de un sólido.

La interacción química que ocurre sobre las superficies, con moléculas o átomos que se aproximan, es una manera de compensar fuerzas no balanceadas. Estas interacciones suelen ser de carácter iónico o al menos altamente polar [10]. En este sentido, se puede presentar una interacción tipo Van der Waals, en la que solo se da una atracción física entre un átomo o molécula y la superficie, sin alteración química del sistema [9].

1.2. Obtención experimental de una superficie

Las propiedades estructurales y electrónicas de las superficies de los sólidos cristalinos, dependen en gran medida de la orientación de la superficie, es decir, el plano en el que se corta el cristal, y de los átomos que se encuentran en la capa superior de la superficie [10].

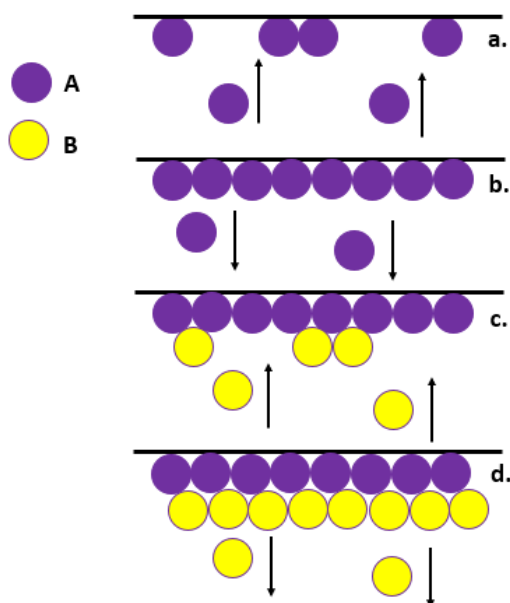


Figura 1. 4. Proceso de crecimiento de una capa de un compuesto AB por exposición alternada de la superficie a los átomos. **a.** la superficie es expuesta a los átomos del elemento A; **b.** después de formarse una

monocapa, el resto de los átomos A es re- evaporado; **c.** la superficie es expuesta a los átomos B; **d.** la superficie se ha cubierto con una monocapa de átomos B y el resto de ellos se re-evapora [11].

Una de las técnicas de control atómico para crecimiento de superficies es la de Epitaxia de Capa Atómica (ALE: Atomic Layer Epitaxy) [12]. Esta técnica requiere de una máquina de epitaxia de haces moleculares, que permite obtener capas delgadas de una altísima pureza, y además controla el espesor de las capas que se desean formar [11]. Se calientan las sustancias precursoras a una atmósfera de ultra vacío hasta evaporarse totalmente. Estos vapores son pulsados en el reactor de forma alternada uno por uno (ver Figura 1.4), separados por periodos de purga y evacuación [13].

Otra de las técnicas muy utilizadas para el crecimiento de superficies, es la epitaxia metalorgánica en fase de vapor (MOVPE: Metal Organic Vapour Phase Epitaxy) [14]. Es un método de deposición química en fase vapor, con el que se produce un crecimiento epitaxial de algunos materiales semiconductores, originados a raíz de una reacción en la superficie de compuestos orgánicos y metalorgánicos, mediante el fenómeno de difusión [15].

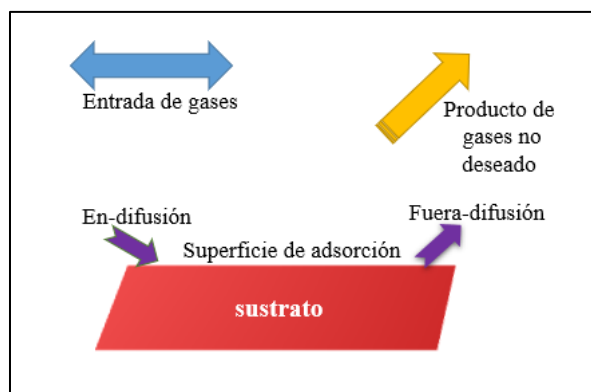


Figura 1. 5. Diagrama esquemático de la epitaxia metalorgánica en fase de vapor[16].

Con esta técnica, las superficies semiconductoras de compuestos monocristalinos (por ejemplo: GaAs, InAs y AlAs) se producen por reacción de moléculas en la fase gaseosa sobre un sustrato calentado [17]. En el proceso que se esquematiza en la Figura 1.5, inicialmente se usa un gas portador para transportar los compuestos orgánicos precursores en fase gaseosa, los que aportan elementos del grupo III. Estos compuestos orgánicos son trimetilaluminio (TMAI), trimetilgalio (TMGa), trimetilindio (TMIn), ((III) (CH_3)₃). Los elementos del grupo V, son proporcionados por hidrógeno, mediante compuestos como el Amoniac (NH₃), fosfina (PH₃) y Arsin (AsH₃). Estos vapores, reaccionan parcialmente en la fase gaseosa y se difunden a la superficie del sustrato calentado, donde las especies reactivas se adsorben y tienen lugar las últimas reacciones de descomposición para producir la superficie del compuesto deseado. Finalmente, los productos gaseosos se desorben y difunden [18].

1.3. Importancia Tecnológica

Las superficies de los materiales sólidos se usan en procesos químicos como catalizadores, específicamente en la catálisis heterogénea. La catálisis es un proceso mediante el cual se acelera la velocidad de un proceso o reacción química, a través de un agente catalizador [8]. Cuando se habla de catálisis heterogénea, se hace referencia a que los catalizadores y las especies que interactúan con éste se encuentran en diferentes fases. Para este caso, se habla de catalizadores en fase sólida, mientras que las especies que interactúan con él pueden estar en fase líquida o fase gaseosa, esta última la más común [19].

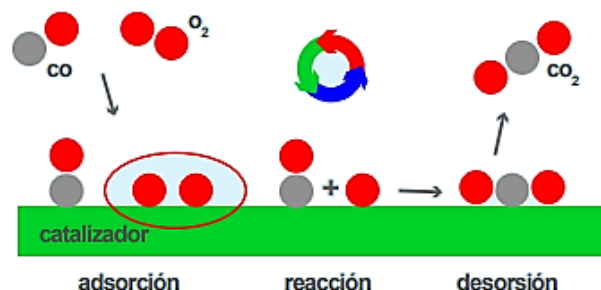


Figura 1. 6. Ejemplo de catálisis heterogénea. Oxidación de Monóxido de carbono (CO) en presencia de un catalizador sólido [19].

En la Figura 1.6, se muestra un ejemplo específico de la catálisis heterogénea. Este tipo de catálisis es importante en la fabricación de dispositivos fotocatalizadores, basados en materiales semiconductores. Estos dispositivos se usan para eliminar contaminantes de la atmósfera [20].

La adsorción de metales de transición sobre superficies de materiales semiconductores, ha despertado interés en potenciales aplicaciones en espintrónica superficial [21–23]. La adsorción de metales alcalinos afectan las propiedades electrónicas del material, obteniéndose materiales aislantes tipo Mott, útiles en la fabricación de baterías Bragg, componentes de los diodos de emisión laser de superficie vertical [24–28].

1.4. Procesos de adsorción

El proceso de adsorción está presente durante el crecimiento de materiales semiconductores. Es importante en la catálisis heterogénea, ya que los reactivos se adsorben antes de que suceda la reacción. La adsorción es un fenómeno que sucede en la superficie de un material, en el que átomos, iones o moléculas, forman enlaces fuertes o débiles con los átomos de la superficie del material. La Figura 1.7, muestra el esquema básico de un proceso de adsorción. El adsorbente es expuesto a una especie reactante, la cual es adsorbida por los enlaces sueltos que se tienen en la superficie del material. Estas especies, pueden ser adsorbidas totalmente mediante interacciones débiles, o bien, pueden reaccionar entre ellas, formando un enlace más fuerte, provocando que ocurra una reacción en dicha superficie, para finalmente ser desorbidos por ésta.

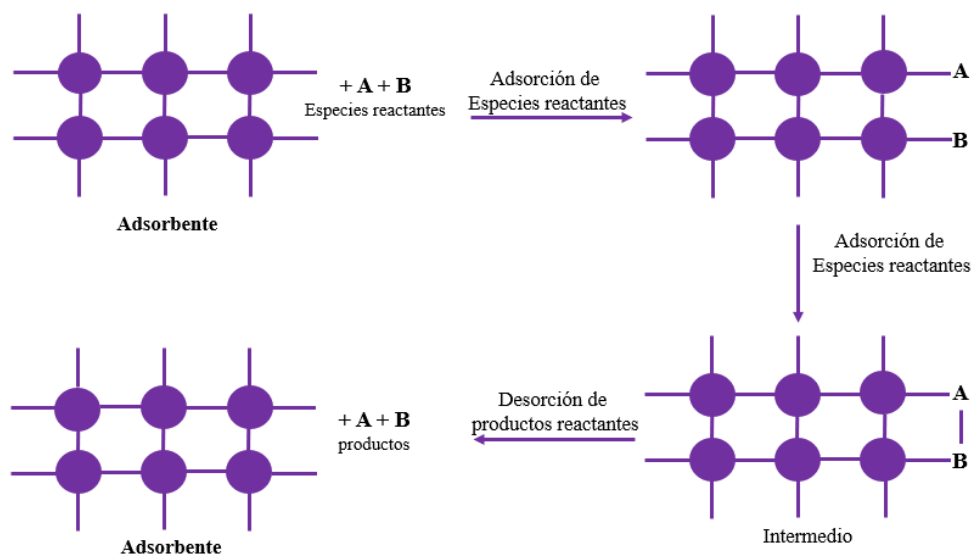


Figura 1. 7. Mecanismo de Adsorción.

La adsorción debida a interacciones débiles es conocida como adsorción física o fisisorción, y estas interacciones son del tipo de Van der Waals [29]. Existen fuerzas de corto alcance de magnitud considerable entre el adsorbato y el adsorbente (sustrato), y se pueden formar enlaces con los átomos del sustrato, este fenómeno es conocido como quimisorción [30]. Mediante la fisisorción la estructura electrónica de un adsorbato (átomo o molécula) es difícilmente alterada durante el proceso. Se presentan enlaces de van der Waals, en el que la fuerza de atracción entre las dos especies se debe a la inducción de momentos dipolares entre ellas. En este proceso, no hay transferencia de carga entre el sustrato y el adsorbato [31]. Aunque este enlace suele ser relativamente débil (~ 0.1 eV), es crucial para la unión en una amplia gama de cuerpos materiales [32].

En la quimisorción se forma un verdadero enlace químico, equivalente a los enlaces covalentes o iónicos en la física molecular, entre el adsorbato y el sustrato (ver figura 1.8.b.), por tanto, la estructura electrónica de ambos es fuertemente perturbada en esta interacción. En este proceso se forman orbitales híbridos y en ocasiones también hay transferencia de carga [32].

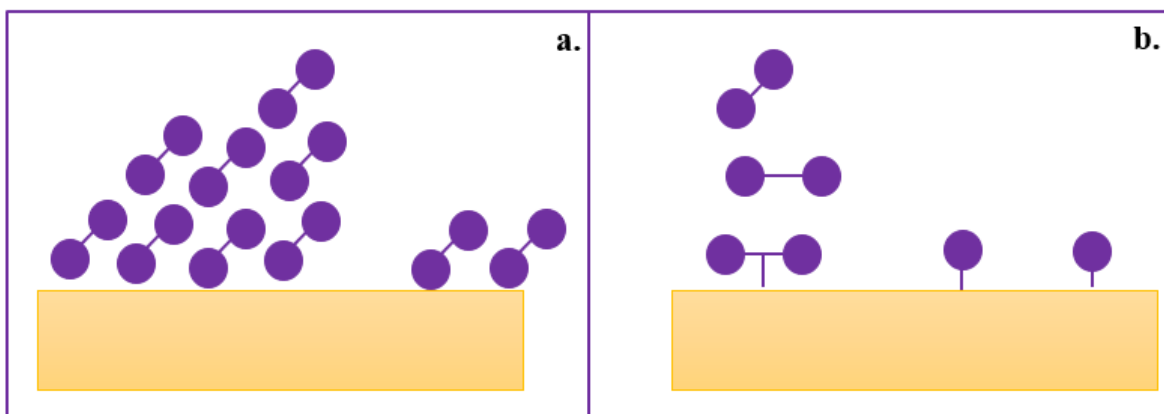


Figura 1. 8. Tipos de Adsorción: **a.** Adsorción física; **b.** Adsorción química [33].

Las adsorciones física y química pueden ocurrir simultáneamente en la superficie; una capa de moléculas puede adsorberse físicamente encima de una capa quimisorbida subyacente. La misma superficie puede mostrar fisisorción a una temperatura y quimisorción al aumentar su temperatura [34].

En la tabla 1, se muestran las principales diferencias entre estos dos procesos de adsorción, fundamentales en el estudio de la superficie de materiales sólidos [35].

Tabla 1. Aspectos diferenciales entre adsorción física y adsorción química

PROPIEDAD	ADSORCIÓN FÍSICA	ADSORCIÓN QUÍMICA
Tipos de fuerzas de enlace	Van der Wals	Similar al enlace químico
Calor de adsorción	Bajo: 10 a 40 KJ/mol	Alto: 20 a 400 KJ/mol
Cambio químico de adsorción	Ninguno	Formación de compuestos con la superficie del material
Reversibilidad	Totalmente reversible, es decir, la desorción de adsorbato se produce al disminuir la actividad del adsorbente en la especie que rodea la superficie	El proceso es irreversible; Los "compuestos desorbidos" son diferentes de los adsorbidos
Energía de activación	Muy baja (cercana a cero)	Muy alta (similar a la de una reacción química 150-200 KJ/mol)
Efecto de la temperatura	Negativa	En algunos casos el efecto es positivo, cuando esto ocurre se llama: "adsorción activada"
Especificidad de la interacción adsorbato-adsorbente	Muy baja	Alta
Formación de multicapas	Sí, en la adsorción en fase gaseosa	No

1.5. Procesos de Incorporación

Los sólidos cristalinos se caracterizan por una periodicidad perfecta (o casi perfecta) en su estructura atómica. Sin embargo, en algunas ocasiones la presencia de un número relativamente pequeño de imperfecciones en el cristal, tales como impurezas atómicas o dislocaciones, puede producir cambios notables en el comportamiento físico del material [36]. Los defectos en los materiales, se han clasificado en defectos puntuales, defectos lineales y defectos de superficie. Para entender el proceso de incorporación, se hace énfasis en la descripción de los defectos puntuales. Este tipo de defectos están constituidos por: vacancias, defecto sustitucional y defecto intersticial (ver Figura 7.b).

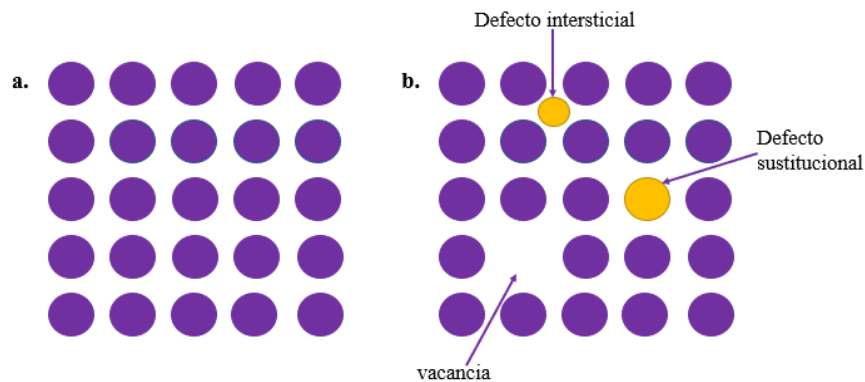


Figura 1.9. Tipos de defectos puntuales: **a.** Estructura cristalina **b.** Estructura cristalina con defectos puntuales.

Una vacancia es un sitio atómico de la red en el que ha desaparecido el átomo que lo ocupaba. Las vacancias pueden producirse durante la solidificación como resultado de perturbaciones locales durante el crecimiento de los cristales, o por el reordenamiento atómico en un cristal debido a la movilidad de los átomos en los procesos de crecimiento [37]. Esta movilidad de los átomos se debe a que al alcanzar el equilibrio térmico en los procesos de crecimiento, hay un aumento de entropía en dicho cristal debido al desorden de la estructura [38].

En algunos casos, un átomo puede ocupar un hueco entre los átomos de un cristal, y se habla de un defecto intersticial. Por lo general, un defecto intersticial introduce grandes distorsiones en su vecindad, ya que normalmente el átomo es sustancialmente más grande que la posición intersticial en la que se sitúa [39]. Estos defectos no ocurren frecuentemente de forma natural por la distorsión estructural que provocan, pero se pueden introducir en la estructura por irradiación del cristal con energía (ionizante), logrando que un átomo situado en una posición salte para situarse entre átomos que mantienen su posición de red [37]. Por lo general, los diámetros de los átomos que constituyen las impurezas intersticiales deben ser sustancialmente más pequeños que los del material, por lo que este defecto es mucho menos común [39].

Los defectos sustitucionales, corresponden a la sustitución de uno o varios átomos del cristal por átomos distintos, mediante un proceso de incorporación. Cuando el átomo sustituyente es más grande que el átomo original los átomos vecinos sentirán compresión, y cuando es más pequeño los átomos vecinos experimentan tensión [40]. Estas sustituciones se realizan de acuerdo con las reglas de Hume-Rothery. La primera regla establece que los radios atómicos de las impurezas no deben diferir de la de los átomos originales en más del 15%. La segunda ordena que las estructuras cristalinas de los átomos deben ser las mismas. En la tercera regla se debe tener en cuenta que las electronegatividades (capacidades para atraer un electrón) sean similares, ya que de otra manera reaccionarían y se formarían nuevos compuestos. Y por último, tanto el átomo original como la impureza deben tener la misma valencia [39].

1.6. Estado del arte

Los compuestos semiconductores III-V han despertado considerable interés, debido a sus potencialidades tecnológicas en dispositivos ópticos y optoelectrónicos. El arseniuro de galio (GaAs) es uno de estos compuestos, con propiedades físicas que lo convierten en el material más importante tecnológicamente; y por esto, es uno de los más estudiados [41]. El GaAs cristaliza en la estructura zinc-blenda con $a=5.653 \text{ \AA}$, y es un semiconductor de banda directa, con un valor de energía de banda prohibida de 1,43 eV, que le permite emitir en el visible. La constante de red y la energía de banda prohibida para el GaAs son obtenidas experimentalmente a 300K [42]. Estas propiedades lo convierten en un material muy útil para la fabricación de diodos emisores de luz y láseres semiconductores [43].

Experimentalmente se ha dopado el GaAs con materiales del grupo IV, tales como C, Sn, Si, Ge y Pb, mediante técnicas de crecimiento como la epitaxia de haces moleculares. En estos estudios, han encontrado cambios significativos en la estructura atómica, en el espectro de fotoluminiscencia y en las propiedades eléctricas, introducidos por el dopante, que caracterizan a los nuevos compuestos [44–46]. Estas propiedades de los nuevos compuestos pueden ser de gran interés para la fabricación de celdas solares y dispositivos optoelectrónicos [45]. Otros estudios de dopaje de GaAs con Si, muestran que las energías de formación de los compuestos son menores en condiciones ricas de As. Esto confirma que al momento de realizar el dopaje, el Si prefiere sustituir los átomos de As en la estructura del compuesto de GaAs [47].

El carbono se ha usado como dopante tipo *p* para semiconductores III-V como el GaAs, debido a que tiene un coeficiente de difusión más bajo que el Be o Zn, es decir, tiende a moverse muy poco en la red del GaAs [48]. Este dopaje se realiza mediante técnicas de crecimiento de capas mediante epitaxia de haces moleculares. Esta técnica posee algunas fallas debido a la formación del enlace As-H, porque se utilizan sustancias orgánicas (trimetilgalio (TMGa) o trimetilaluminio (TMTAl)) como precursores. Sin embargo, se han

logrado obtener con éxito altos dopajes de carbono sobre superficies de GaAs y AlAs, usando estas moléculas orgánicas y CCl_4 como fuente del dopante [12]. Una potencial aplicación de estos dopajes tipo p realizados en GaAs, es en las pilas del reflector de Bragg, que se utilizan en los láseres de emisión superficial p con cavidad vertical (VCSEL) [49].

El interés de la interacción de átomos de carbono mediante dopajes en superficies de GaAs, ha incrementado una gran variedad de métodos de deposición del carbono. Estos métodos producen una elevada concentración de vacancias en la superficie que se desea dopar. Esta concentración es del orden de 10^{21} cm^{-3} [50]. Estudios experimentales han mostrado que en el sistema GaAs:C, el enlace C-Ga es 16% más corto que el de Ga-As [51].

Para el caso de la superficie (110)GaAs no se conocen estudios teóricos que soporten la adsorción e incorporación de átomos de carbono. En las últimas décadas se han reportado estudios experimentales de procesos de adsorción de metales alcalinos, tales como el sodio (Na), potasio (K) y cesio (Cs), mediante espectrofotometría de electrones Auger modificado. La adsorción de estos metales alcalinos es de gran interés debido a su influencia en la formación de la barrera Schottky en las interfaces de un metal/semiconductor [26]. Además, se realizaron cálculos de la fuerza y la energía total de la superficie limpia (110)GaAs, y con incorporación de estos metales alcalinos en varias posiciones. Encontraron que la incorporación de estos metales altera las propiedades ópticas, magnéticas, electrónicas y químicas del material, convirtiéndolo en un aislante Mott [25]. Además, existen reportes experimentales de quimisorción de germanio (Ge) en la superficie (110)GaAs. En este estudio, se midió la diferencia del potencial de contacto en una interfase semiconductor/metal en función de la temperatura, encontrando un solo tipo de defecto inducido por la presencia del Ge. La presencia de este defecto, afectó significativamente la estructura de bandas de la superficie en estudio, con comportamiento relevante para la formación de la barrera Schottky [52]. En un estudio teórico sobre la quimisorción de Sb en la superficie (110)GaAs, se adsorbió media y una monocapa de Sb, en geometrías 1x1, 2x1 y 1x2 de (110)GaAs. Los resultados arrojaron una minimización de la energía, al realizar adsorción de media monocapa de Sb en la geometría 1x1, debido a la reducción de la simetría traslacional. Este hallazgo, está en buen acuerdo con los reportes experimentales obtenidos con microscopía de efecto túnel [53].

En la última década, se ha estudiado teóricamente la estructura atómica y electrónica de la superficie (001)GaAs en la geometría (1x2) con adsorción e incorporación de media monocapa de un elemento del grupo IV (Si, Sn, Ge, C y Pb) [54]. Encontraron que la incorporación de C, Si o Ge es energéticamente más favorable, mientras que, la adsorción de Sn o Si fue la más estable. La estructura electrónica de los adsorbatos en todos los casos muestra un comportamiento semiconductor, excepto para el caso de la sustitución de carbono, donde el estado de defecto es dispersado en la brecha de energía prohibida, resultando un sistema metálico [54]. Además, se conocen reportes de sustitución de átomos de Ga por metales de transición (Fe, Co y Mn), observándose inducción de propiedades magnéticas en la superficie (001)GaAs. Se observó una distorsión geométrica, debido a la disminución de la longitud de enlace entre el metal y los átomos de As, en comparación con el enlace Ga-As. [22,23,55].

Es de gran interés realizar un estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de la adsorción e incorporación de carbono en la superficie (110)GaAs para predecir las potencialidades tecnológicas.

1.7. Objetivos

La búsqueda de nuevos materiales que optimicen el funcionamiento de los dispositivos electrónicos actuales, y que promuevan nuevas tecnologías, es de gran importancia para la ciencia de materiales. Hasta hoy, no se conocen reportes teóricos ni experimentales de adsorciones o incorporaciones de carbono en la superficie (110)GaAs. Por lo tanto, aprovechando el conocimiento de las propiedades de las superficies semiconductoras de compuestos III-V, y sus modificaciones debido a impurezas, es interesante realizar un estudio predictivo usando impurezas de carbono. Esta investigación se centra en el estudio de las propiedades estructurales y electrónicas de estos sistemas, para identificar sus posibles aplicaciones tecnológicas.

1.7.1. Objetivo general

- Realizar una investigación sistemática y detallada de los procesos de adsorción e incorporación de Carbono en la superficie (110)GaAs para futuras aplicaciones tecnológicas

1.7.2. Objetivos específicos

- Determinar los parámetros estructurales tales como constante de red, volumen de equilibrio, energía de cohesión y módulo de volumen del compuesto GaAs en el volumen.
- Construir la superficie (110)GaAs y realizar su relajación mediante cálculos de energía total.
- Construir las configuraciones posibles de mayor simetría para las posiciones de adsorción e incorporación de carbono en la superficie (110)GaAs.
- Determinar la reconstrucción más estable energéticamente por medio de cálculos de energía total para la adsorción de carbono en la superficie (110)GaAs.

- Determinar la reconstrucción más estable energéticamente por medio de cálculos de energía total para la incorporación de carbono en la superficie (110)GaAs.
- Calcular la energía de formación de la reconstrucción más estable para adsorción e incorporación de carbono en la superficie (110)GaAs.
- Calcular las propiedades electrónicas de la reconstrucción más estable para adsorción e incorporación de carbono en la superficie (110)GaAs.

2. MÉTODO TEÓRICO

2.1. El problema de muchos cuerpos

El Hamiltoniano que describe a un sistema de la materia condensada, está conformado principalmente por la energía cinética de todas las partículas del sistema y sus energías asociadas con todas sus interacciones, y se puede representar mediante la siguiente expresión:

$$\hat{H} = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\vec{R}_I}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\vec{r}_i}^2 + \sum_{i < j} e^2 \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I < J} e^2 \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{iJ} e^2 \frac{Z_J}{|\vec{r}_i - \vec{R}_J|} \quad (2.1)$$

Donde los términos identificados con las letras I y J, hacen referencia al núcleo, y los términos con las letras i y j, representan a los electrones. De esta manera, M_I es la masa y Z_I es el número atómico del núcleo. Los términos \vec{r}_i, \vec{r}_j y \vec{R}_I, \vec{R}_J son las posiciones de los electrones y de los núcleos, respectivamente.

Este hamiltoniano se puede reescribir de la siguiente forma:

$$\hat{H} = \hat{T}_N(\{\vec{R}\}) + \hat{T}_e(\{\vec{r}\}) + \hat{V}_{ee}(\{\vec{r}\}) + \hat{V}_{NN}(\{\vec{R}\}) + \hat{V}_{eN}(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}). \quad (2.2)$$

El primer y segundo término son las energías cinéticas de los núcleos y de los electrones, respectivamente. El tercer y cuarto término representa la repulsión coulombiana entre los núcleos y electrones-núcleos, respectivamente. El último término corresponde a la atracción coulombiana entre núcleos y electrones [56].

La ecuación de Schrödinger no relativista independiente del tiempo para este sistema viene dada por:

$$\hat{H}\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \vec{R}_1, R_2, \dots, R_i) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \vec{R}_1, R_2, \dots, R_i). \quad (2.3)$$

La superficie (110) GaAs y su interacción con átomos de carbono, es un sistema que se caracteriza por ser de muchos cuerpos, es decir, es un sistema que está constituido por una gran cantidad de electrones y núcleos, cuyos movimientos se encuentran acoplados debido a las interacciones existentes entre ellos. El problema de encontrar las propiedades del estado base, de este tipo de sistemas de N electrones es importante en el estudio de átomos, moléculas, superficies y sólidos [30].

Para conocer las propiedades del sistema es necesario resolver la ecuación (2.3), pero esta ecuación representa un problema extremadamente complicado, principalmente porque los núcleos y electrones se encuentran acoplados por el término de interacción $\hat{V}_{eN}(\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\})$. Para la solución de dicho problema, estamos forzados a utilizar métodos de aproximaciones motivados físicamente [57]. Dos aspectos físicos en que se basa la aproximación de Born-Oppenheimer son: el hecho que la masa del núcleo es de 3 a 4 órdenes de magnitud más grande que la de los electrones, y en segundo lugar que los electrones sienten solamente las posiciones instantáneas de los núcleos, más no sus velocidades, y los núcleos sólo sienten una posición promedio de los electrones [58].

2.2. Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born Oppenheimer (BO) nos permite simplificar el problema que se presenta en la ecuación (2.3), desacoplando los grados de libertad electrónicos y nucleares del sistema en estudio [56]. La aproximación de BO se basa principalmente en dos suposiciones:

1. Asume que el término de la energía cinética de los núcleos es demasiado pequeño, debido a que la masa de estos es demasiado grande en comparación con la de los electrones. De manera que la velocidad de los electrones es mucho mayor que la de los núcleos.

$$\hat{T}_N(\{\vec{R}\}) = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \rightarrow 0. \quad (2.4)$$

2. Dado que los electrones tienen velocidad mucho mayor que la de los núcleos, se ajustan instantáneamente a una posición determinada de los núcleos. De esta forma, se puede considerar que éstos se encuentran en posiciones fijas o parametrizadas. Este hecho a su vez permite desacoplar las funciones de onda nuclear y electrónica, de manera que la función de onda del sistema se pueda escribir como el producto de las funciones de onda electrónica y nuclear [59].

$$\psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) = \psi_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \psi_N(\{\vec{R}_I\}). \quad (2.5)$$

Basados en las dos suposiciones anteriores, es posible estudiar el problema electrónico de manera independiente. Se debe tener en cuenta que el potencial externo que actúa sobre el problema electrónico, es posible considerarlo como la interacción de Coulomb existente entre núcleos y electrones. Ahora bien, se puede escribir el hamiltoniano electrónico en el campo externo de los núcleos en posiciones paramétricas, de la siguiente forma:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e (\{\vec{r}\}) + \hat{V}_{eN} (\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) + \hat{V}_{ee} (\{\vec{r}\}). \quad (2.6)$$

Dado el hamiltoniano electrónico, se puede considerar una nueva ecuación de Schrödinger sólo para el problema electrónico dada por:

$$\hat{H}_e \Phi_e (\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}) = E_e (\{\vec{R}\}) \Phi_e (\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\}). \quad (2.7)$$

Donde el término $E_e (\{\vec{R}\})$ corresponde a los valores propios de energía electrónica para una configuración dada de los núcleos, es decir, es la contribución de los electrones a la energía potencial de los núcleos. El término $\Phi_e (\{\vec{r}\}, \{\vec{R}\})$ es la función de onda electrónica en término de las coordenadas nucleares parametrizadas, lo que indica que el movimiento electrónico tiene lugar en el potencial estacionario creado por los núcleos [60].

Se puede obtener la ecuación de valores propios para el problema nuclear sustituyendo la solución del problema electrónico en la ecuación de Schrödinger para el problema completo:

$$\{ \hat{T}_N (\{\vec{R}\}) + E_e (\{\vec{R}\}) + V_{NN} (\{\vec{R}\}) \} \Phi_N (\{\vec{R}\}) = E_{TOT} \Phi_N (\{\vec{R}\}). \quad (2.8)$$

De esta forma se ha desacoplado el sistema en dos problemas, uno nuclear y otro electrónico. Dado que las propiedades físicas y químicas están determinadas por los electrones, es necesario resolver el problema electrónico. Este problema es extremadamente complejo debido a que tiene un elevado número de grados de libertad y una enorme cantidad de interacciones electrón-electrón. Por tanto, se requieren otras aproximaciones para minimizar estos aspectos, y de esta manera simplificar el problema. Para minimizar el número de grados de libertad se utilizan métodos ab-initio que usan una función de las tres variables espaciales y eventualmente el spin. Para simplificar el número de interacciones electrón-electrón, se utiliza la aproximación de electrón independiente. La aproximación de electrón independiente propuesta por Hartree, reduce las interacciones entre electrones individuales, a la interacción de un electrón con la densidad electrónica correspondiente al resto de electrones.

El término ab initio (o primeros principios) hace referencia a cálculos basados únicamente en las leyes de la mecánica cuántica y no emplean otros datos experimentales que no sean los valores de las constantes físicas fundamentales (la velocidad de la luz, las masas y cargas de electrones y núcleos, la constante de Planck, etc.). Son métodos que resuelven la ecuación de Schrödinger haciendo uso de una serie de aproximaciones matemáticas rigurosas [61].

Uno de los métodos ab initio más importantes y utilizados actualmente para estudiar el problema de muchos cuerpos es la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Esta teoría, básicamente utiliza la densidad electrónica como una cantidad física relevante para calcular y describir propiedades estructurales y electrónicas de una gran cantidad de sistemas, desde átomos hasta estructuras sólidas complejas [62]. Es por esto que los cálculos DFT se han convertido en una herramienta muy usada en estudios computacionales, para predecir propiedades en la física de la materia condensada.

2.3. Teoría del funcional de la densidad (DFT)

Como se ha descrito, la totalidad de la información en un sistema de N electrones está contenida en la función de onda electrónica (Φ_e). Está escrita en función de $4N$ variables ($3N$ coordenadas espaciales y las coordenadas de espín). Esta función de onda tiene una estructura matemática compleja, difícil de determinar e interpretar, debido al elevado número de grados de libertad [63]. En el proceso de minimizar su complejidad, la mecánica cuántica ha jugado un rol importante. En el marco de esta gran teoría, se sustituye la función de onda por la densidad electrónica como solución del problema electrónico.

La densidad electrónica se define a partir de una interpretación probabilística, mediante la expresión:

$$\eta(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2. \quad (2.9)$$

Esta densidad proporciona la probabilidad de encontrar un electrón en la posición “ r ”, con el resto de los electrones en posiciones arbitrarias y con alguna de las orientaciones de espín. La densidad electrónica depende únicamente de las tres variables espaciales, lo que supone una simplificación muy notable con respecto a la función de onda electrónica [63]. Basados en esta definición, surge la siguiente duda: ¿la densidad electrónica también contiene toda la información del sistema, así como la función de onda? Esta pregunta se resuelve en el año 1964, cuando Hohenberg y Kohn probaron que para los sistemas con un estado base no degenerado (igual energía), la energía del estado base, la función de onda y todas las propiedades electrónicas estaban completamente determinadas por la densidad electrónica. Este hecho, llevó a Hohenberg y Kohn a formular dos teoremas fundamentales para el desarrollo de la DFT [64].

2.3.1. Teoremas de Hohenberg – Kohn

El enfoque de Hohenberg y Kohn se centra en formular la DFT como una teoría exacta para sistemas de muchos cuerpos. Esta formulación se aplica a cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo $V_{ext}(r)$, incluyendo cualquier problema de electrones y núcleos fijos, descritos por el hamiltoniano de la ecuación (2.6).

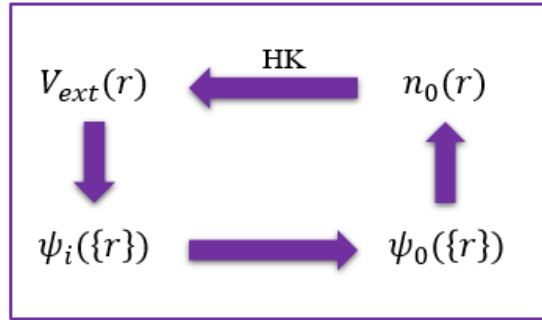


Figura 2. 1. Representación esquemática del teorema de Hohenberg y Kohn.

La DFT está basada en dos teoremas probados primero por Hohenberg-Kohn [65]. La relación establecida por Hohenberg y Kohn está esquematizada en la Figura 8. En esta representación, las flechas más cortas denotan la solución usual de la ecuación de Shrödinger donde el $V_{ext}(r)$ determina todos los estados del sistema $\psi_i(\{r\})$, incluyendo el estado base $\psi_0(\{r\})$ y la densidad del estado base $n_0(r)$. Las flechas más largas nombradas “HK” denotan el teorema de Hohenberg y Kohn, que completa el círculo en dicho esquema [66].

Los teoremas y las discusiones de sus consecuencias se presentan a continuación:

Teorema 1. Para un sistema de partículas interactuantes en un potencial externo, este potencial externo es determinado únicamente por la densidad electrónica, salvo por la adición de una constante trivial

- **Corolario 1.** Ya que el Hamiltoniano es completamente determinado, a excepción de un cambio constante de la energía, se sigue que la función de onda de todos los estados (base y excitados) es determinado. Por lo tanto, todas las propiedades del sistema son completamente determinadas solamente conociendo la densidad del estado base [66].

Teorema 2. Un funcional universal de la energía $E[n]$ puede ser definido en términos de la densidad $n(r)$, válido para cualquier potencial externo. Para cualquier $V_{ext}(r)$ particular, la energía del estado base exacta de los sistemas es el valor mínimo global de este funcional, y la densidad $n(r)$ que minimiza el funcional es la densidad del estado base $n_0(r)$.

- **Corolario 2.** Sólo el funcional $E[n]$, es suficiente para determinar la energía del estado base y la densidad del estado base. En general, los estados excitados de los electrones deben ser determinados mediante otras teorías, ya que la DFT es una teoría del estado base [66].

Todas las propiedades del estado base del sistema están determinadas por la densidad electrónica, y pueden ser consideradas como funcionales de ella. De manera que el funcional de la energía total está dado por:

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int d^3 r V_{ext}(r) n(r) + E_{II}, \quad (2.10)$$

$$E_{HK}[n] = F_{HK}[n] + \int d^3 r V_{ext}(r) n(r) + E_{II}. \quad (2.11)$$

Donde E_{II} es la energía de interacción de los núcleos, y $F_{HK}[n]$ es el funcional universal propuesto por H-K [67].

Basados en los dos teoremas de Hohenberg y Kohn, estamos en presencia de la base puntual para la solución del problema de muchos cuerpos, incluyendo los términos de intercambio y correlación electrónica. Sin embargo, para ello se hace necesario la evaluación del funcional propuesto por H-K, lo que es improbable resolver debido a que no se tiene la densidad electrónica del estado base. Es por esto, que surgen las ideas planteadas por Kohn y Sham [59].

2.3.2. Método de Kohn – Sham (K- S)

El enfoque de Kohn y Sham, consiste en reemplazar un problema de electrones interactuantes dado, por un sistema auxiliar de electrones no interactuantes que se puede resolver de manera fácil. Dado que no existe regla única para la elección de un sistema de referencia más sencillo, hay un ansatz que reformula el problema. El ansatz de K-S asume que la densidad electrónica del estado base del sistema original de electrones interactuantes es igual a la del sistema de referencia seleccionado. Esto a su vez permite expresar una ecuación de partícula independiente del sistema no interactuante que puede ser resuelta analíticamente [66].

La Figura 9, muestra el esquema del ansatz propuesto por K-S. La notación HK_0 , denota la aplicación del teorema de Hohenberg y Kohn al problema de electrones no interactuantes. La flecha que lleva la notación KS provee la conexión en ambas direcciones entre el problema de electrones interactuantes y el de electrones independientes. Por lo tanto, en principio, la solución del problema de partículas independientes de K-S determina todas las propiedades del sistema original de muchos cuerpos [66].

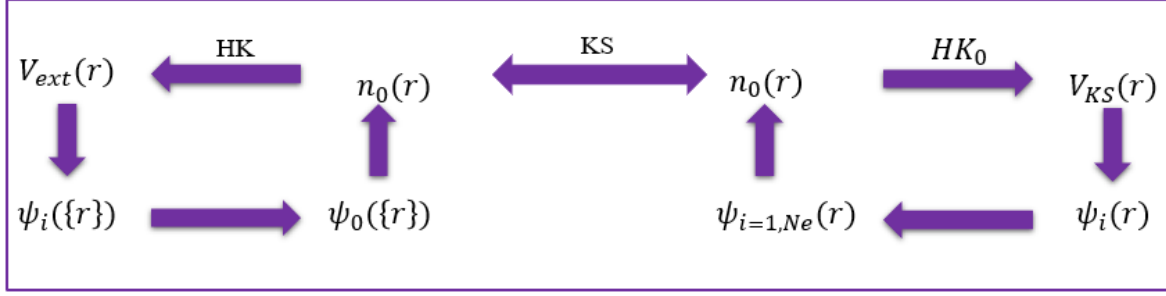


Figura 2. 2. Representación esquemática del Ansatz de Kohn-Sham

Para la elección del sistema de referencio o auxiliar, se tienen en cuenta dos restricciones:

1. La densidad electrónica del estado base de un sistema de electrones interactuantes debe ser la misma para un sistema de electrones no interactuantes, que será posible resolver. El sistema de electrones no interactuantes es el considerado como sistema de referencia [68].
2. Las ecuaciones propuestas por Kohn – Sham para resolver el sistema de partículas interactuantes, parte del Hamiltoniano del sistema de referencia, el cual se conoce como Hamiltoniano de Kohn – Sham y está dado por:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(r). \quad (2.12)$$

Donde el primer término denota a la energía cinética en unidades atómicas de las partículas del sistema de referencia y el segundo término indica el potencial efectivo o potencial de K-S. El potencial de K-S, a su vez, está constituido por el potencial externo (V_{ext}), el potencial de Hartree (V_H) y el potencial de intercambio y correlación (V_{XC}). La teoría de Khon-Sham es exacta porque incluye desde un principio los efectos de intercambio y correlación electrónica.

Teniendo la descripción del Hamiltoniano del sistema auxiliar, podemos representar el funcional de energía de dicho sistema, denominado funcional de Kohn – Sham. Este funcional se representa mediante la siguiente ecuación:

$$E_{KS}[n] = T_0[n] + E_H[n] + E_{XC}[n] + E_{ext}[n]. \quad (2.13)$$

Dónde $T_0[n]$ es el funcional de la energía cinética de las partículas del sistema auxiliar, $E_H[n]$ es el funcional de energía de Hartree que introduce las repulsiones coulombianas de la interacción electrón-electrón. El término $E_{ext}[n]$ es el funcional de energía del potencial externo, y $E_{XC}[n]$ es el funcional que contiene todos los efectos de energía de intercambio y correlación electrónica, que no fueron tenidas en cuenta en los demás términos.

Se hace necesario un conjunto de funciones de onda que permitan minimizar el funcional propuesto por K-S [69], las cuales se pueden determinar mediante la siguiente ecuación de valores propios de K-S:

$$\hat{H}_{KS}\psi_i(r) = E_i\psi_i(r). \quad (2.14)$$

Reemplazando (2.13) en (2.14) obtenemos:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext} \right] \psi_i(r) = E_i\psi_i(r). \quad (2.15)$$

Donde $\psi_i(r)$ son las soluciones de menor energía de la ecuación (2.15), o también se conocen como orbitales de Kohn – Sham. Estos orbitales son el resultado de una construcción matemática idealizada para resolver el problema. Ahora bien, a partir de estas funciones de ondas se hace posible calcular la densidad electrónica del estado base del sistema, mediante la ecuación (2.9).

Pese a que esta teoría es exacta para los cálculos de las propiedades de un sistema de muchos cuerpos, el término de intercambio y correlación ($V_{XC}[r]$) no se conoce con exactitud. Este término incluye dos efectos cuánticos de gran importancia. El primero es la energía de intercambio electrónico, la cual hace referencia al principio de exclusión de Pauli, según el cual no deben existir dos electrones en el mismo estado cuántico. Por otro lado, la energía de correlación asociada al hecho que los electrones situados en una cierta región del espacio no se mueven independientemente, porque al ser cargas negativas se repelen entre sí, y por tanto su movimiento está correlacionado.

Aún no es posible calcular de manera exacta el potencial de intercambio y correlación propuesto en las ecuaciones de K-S, por lo que se hace necesario acudir a aproximaciones. Este hecho, ha llevado a el desarrollo de varios funcionales de intercambio y correlación.

2.3.3. Aproximación de densidad local (LDA)

La aproximación de la densidad local (LDA) asume que la distribución de la densidad electrónica del sólido en el espacio varía muy levemente, por lo que es posible considerarla localmente como la de un gas homogéneo de electrones [70]. La expresión matemática para esta aproximación viene dada por:

$$E_{XC}^{LDA} [n(r)] = \int d^3 r n(r) \varepsilon_{XC}^{hom} (n(r)). \quad (2.16)$$

Donde $n(r)$ es la densidad electrónica, y $\varepsilon_{XC}^{hom}(n(r))$ es la energía de intercambio y correlación por electrón en un gas homogéneo de electrones con densidad electrónica n . La energía $\varepsilon_{XC}(n(r))$, se descompone en los términos de intercambio y correlación:

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C. \quad (2.17)$$

LDA utiliza la energía de intercambio deducida por Dirac, y para la energía de correlación utiliza la parametrización de Perdew-Zunger para el gas homogéneo.

A pesar de que es una aproximación que considera la densidad de carga electrónica completamente local, para algunos sistemas los resultados concuerdan bien con los datos experimentales, particularmente aquellos sistemas en los cuales existe una correlación electrónica débil. Para átomos y moléculas, la energía de intercambio es generalmente subestimada alrededor de 10%, sin embargo, esta subestimación se compensa con la sobrestimación de la energía de correlación por factor 2 o 3 [71]. Además, se ha encontrado que predice constantes de red concordantes con los experimentos para algunos metales, mientras que en semiconductores y aislantes la subestima un poco. Para estos últimos materiales, subestima la energía de banda prohibida en aproximadamente un factor de 2, y sobreestima su energía de cohesión [59].

2.3.4. Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)

La aproximación de gradiente generalizado (GGA), considera la densidad electrónica local y además las variaciones de las densidades electrónicas en la proximidad. La energía de intercambio y correlación según GGA viene dada por la siguiente expresión:

$$E_{XC}^{GGA} [n, \nabla n] = \int d^3 r n(r) [\epsilon_X^{hom}(n) F_{XC}(n(r), \nabla n(r))]. \quad (2.18)$$

Donde F_{XC} es un término adimensional; es una función de la densidad y de la expansión de los gradientes de la densidad electrónica. Este término al depender de la densidad local y del gradiente de las densidades vecinas, introduce correcciones semilocales [57]. El tipo de corrección depende del tipo de parametrización usado para F_{XC} . El factor ϵ_X^{hom} es la energía de intercambio del gas homogéneo de electrones. Para el Funcional $E_{XC}^{GGA} [n, \nabla n]$ existen varias parametrizaciones entre las cuales está la de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), Perdew-Burke-Ernzerhof revisada para sólidos (PBEsol), Perdew-Wang 91 (PW91) y Perdew-Burke-Ernzerhof revisada (rPBE), las cuales se crean para mejorar la eficiencia y precisión computacional de los cálculos [72].

GGA da valores muy cercanos a los datos experimentales para algunos materiales, por ejemplo, la constante de red volumétrica de elementos alcalinos. Para materiales con electrones 3d da buenos resultados de los parámetros de red para metales alcalinos, pero los sobreestima para semiconductores. Además, se ha encontrado que subestima el valor de la energía de brecha prohibida en sistemas aislantes y semiconductores. Una de las ventajas en comparación con LDA es que mejora la energía de cohesión en semiconductores y aislantes [73].

Una vez se ha seleccionado la expresión aproximada para la energía de intercambio y correlación, se procede a escoger posteriormente una base adecuada para resolver las ecuaciones de Kohn y Sham.

2.3.5. Representación en ondas planas

Un conjunto de ondas planas es la base más adecuada para representar los sistemas en estudio, porque, en general los sistemas de la materia condensada, están conformados por electrones libres y potenciales de interacción periódicos [74]. En otras palabras, la función de onda electrónica de estos sistemas periódicos, se pueden expresar en términos de ondas planas, moduladas por una función que contenga las condiciones de periodicidad. Este último hecho, se basa en el teorema de Bloch, en el que la función de onda electrónica para sistemas periódicos se representa mediante la siguiente ecuación:

$$\psi_i(r) = e^{i.k.r} u_i(r). \quad (2.19)$$

Esta función de onda corresponde al producto de una onda plana con vector de onda k y una función que contiene la periodicidad de la red cristalina ($u_i(r)$).

La función de onda periódica está definida por:

$$u_i(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_G e^{i.G.r} C_i(G). \quad (2.20)$$

Donde V es el volumen de la celda unidad $\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$, y G son los vectores de la red recíproca ($m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3$).

Al sustituir la ecuación (2.20) en la (2.19), se obtiene la función de onda de Kohn-Sham, expandida en una base de ondas planas:

$$\psi_i(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_G e^{i.(K+G)r} C_{n,k}(G). \quad (2.21)$$

Donde K es el vector de onda en la primera zona de Brillouin y n es el índice de banda [75]. Con esta información, ahora sólo basta con delimitar el número de ondas planas a un valor máximo para la energía cinética de los electrones. Esta delimitación es conocida como energía de corte y se define como [74]:

$$\frac{1}{2} |G + K|^2 \leq E_{cut}. \quad (2.22)$$

El número de ondas planas que se emplearán en la expansión para la solución de las ecuaciones de Kohn – Sham se podrá controlar y mejorar, aumentando el valor de la energía de corte. Sin embargo, para sistemas que contienen electrones de core y de valencia, resulta limitante el conjunto base de ondas planas, debido a que, la rápida oscilación de las funciones electrónicas en la región de core son improbables de describir. Esto lleva a implementar la aproximación del pseudopotencial para representar las interacciones del núcleo con los electrones de core [56].

2.3.6. Aproximación del Pseudopotencial

Cuando se desea analizar las funciones de onda de los electrones que se encuentran cerca al núcleo (electrones de core), el teorema de Bloch falla debido a que las oscilaciones rápidas producidas por éstos no arrojan buenos resultados, porque se necesita un elevado número de ondas planas para una buena precisión. Por lo que se hace uso de la aproximación del pseudopotencial [76].

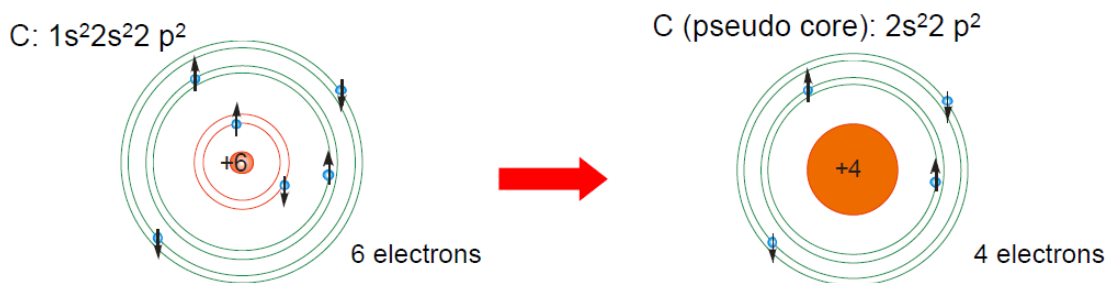


Figura 2. 3. Core y representación de “core congelado” o pseudocore para el átomo de carbono.

La aproximación del pseudopotencial parte del hecho que en la descripción de un sólido, los electrones del núcleo están demasiado ligados debido al potencial iónico que ejerce el núcleo sobre ellos, mientras que los electrones de valencia son los encargados de describir gran parte de las propiedades de dicho material, tales como la formación de los enlaces químicos. Por lo tanto, los electrones cerca al núcleo pueden tratarse en una aproximación de core congelado, considerando a estos electrones fijos con respecto al núcleo, para formar un sólo cuerpo con este último (Figura 10) [77]. Esta aproximación fue propuesta por Fermi y Hellmann de manera independiente en los años 30, desarrollada de forma efectiva en los 80's con potenciales que conservan la norma, y en los 90's con pseudopotenciales ultrasuaves y el método de ondas planas proyectadas.

En la Figura 11, se observa en forma esquemática, la aproximación del pseudo-potencial en la que se reemplaza el potencial fuerte ejercido por el núcleo por un pseudo-potencial más suave. Las funciones de onda de los electrones en la región del core atómico se reemplazan por un conjunto de funciones de onda que varían suavemente, las cuales reciben el nombre de pseudo-funciones, sobre las que actúa el pseudo-potencial. De esta forma, las pseudo-funciones se pueden representar muy bien con un número pequeño de ondas planas, lo que simplifica el cálculo de energía total [71].

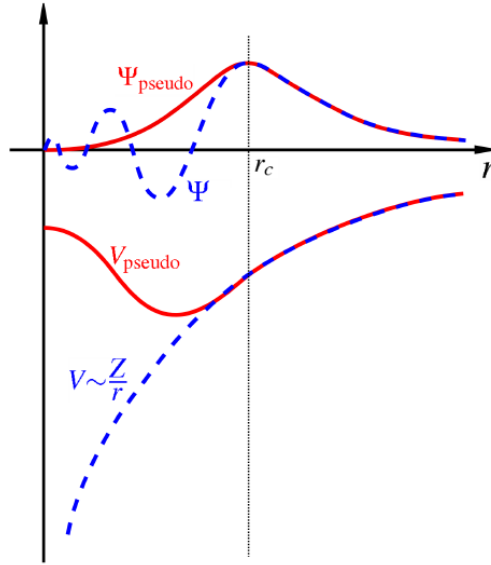


Figura 2. 4. Representación esquemática de las funciones de onda real de todos los electrones (línea sólida roja) y la función aproximada o pseudo-función (línea punteada azul), con los potenciales correspondientes

En el presente trabajo, se han utilizado pseudopotenciales tipo PAW, que a continuación describiremos brevemente.

2.3.7. Método de ondas planas aumentadas (PAW)

El proyector de ondas planas aumentadas (PAW: projector augmented wave), fue desarrollado por Blöchl en 1994, y permite incorporar la ventaja de pseudopotenciales con un costo computacional no muy alto, sin perder la descripción precisa y adecuada de los electrones de core. Por tanto, se puede considerar un método “all-electron”.

Este método se basa en el hecho de que las funciones de onda poseen un comportamiento diferente en diversas regiones del espacio. Este comportamiento diverso, es la causa de los problemas de los métodos computacionales que intentan describir todas estas regiones del espacio con un nivel alto de precisión. Las funciones de onda son suaves en las regiones de valencia, es decir, aquellas que se encuentran lejos del núcleo, mientras que cerca de éste, la oscilación de estas funciones se hace mucho más rápida, gracias al fuerte potencial iónico. Este problema se pretende resolver mediante el método PAW dividiendo las funciones de onda en dos regiones. La primera, ubicada lejos del núcleo, y la segunda, la que se encuentra cerca del núcleo o región de core. La primera parte, se resuelve usando funciones expandidas en ondas planas o cualquier base de funciones adecuadas para esta región. La segunda parte se resuelve expandiendo la función de onda en funciones de onda atómicas o iónicas. La única restricción que se debe tener en cuenta para esta solución es que, la función de onda para las dos regiones, coincida tanto en el valor como en la derivada en el punto de encuentro o de transición de estas dos regiones [78].

Se resalta el hecho que el método PAW converge muy bien en comparación con los pseudopotenciales ultrasuaves. Aunque requiere el uso de menos ondas planas, aporta una descripción más correcta de los sistemas estudiados [78]. Por esta razón se ha usado este método para realizar los cálculos en esta investigación.

Ahora es posible resolver las ecuaciones de Kohn-Sham, mediante un ciclo autoconsistente.

2.4. Autoconsistencia

El formalismo DFT requiere la solución de las ecuaciones de Kohn-Sham en forma iterativa, con el fin de determinar el valor del funcional de energía del estado base y la densidad electrónica que minimiza el funcional. De esta manera, la solución de estas ecuaciones se puede reducir a un problema de valores propios. Este problema se puede resolver a través de la diagonalización de una matriz Hamiltoniana, cuyo tamaño está limitado por el número de ondas planas utilizado en la expansión de las funciones de onda electrónicas.

En el esquema representado en la Figura 12, se muestra el diagrama de flujo para la determinación de la energía total de un sistema electrónico, mediante un cálculo autoconsistente. En este diagrama, en primer lugar, se seleccionan las posiciones atómicas y se construye el potencial iónico. Para la base de ondas planas, se toma una energía de corte adecuada entre precisión y costo computacional. Posteriormente, se calcula una densidad electrónica inicial, mediante la cual se resolverán las ecuaciones de K-S, y se obtiene una nueva densidad electrónica. Esta densidad electrónica obtenida, se compara con la densidad inicial, y si éstas no son iguales, se mezclan mediante un parámetro de mezclado. El proceso se realiza, hasta que la densidad electrónica obtenida no varía con respecto a la de entrada bajo criterios de convergencia [79].

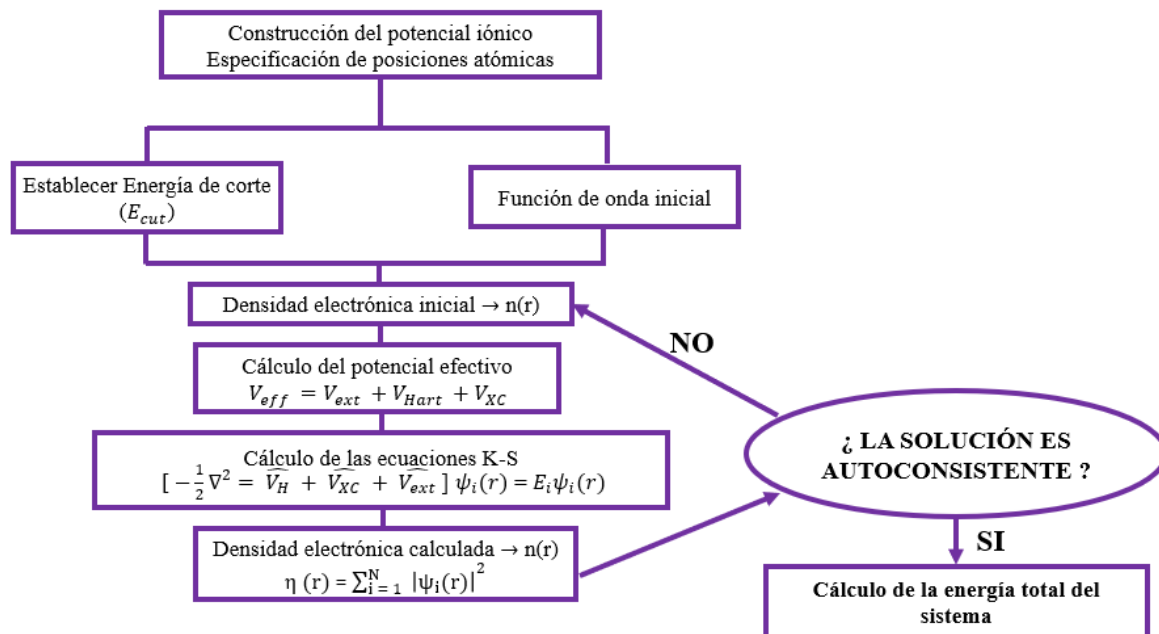


Figura 2. 5. Esquema del ciclo de Autoconsistencia para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham.

2.5. Estabilidad del sistema

Si la superficie (110)GaAs se encuentra en equilibrio térmico con su entorno, su estabilidad relativa se puede determinar siguiendo la termodinámica estándar de la energía libre y de los potenciales químicos (μ_i) de cada tipo de átomo. Los potenciales químicos tienen en cuenta el hecho que, el número de átomos del compuesto se conservan en las reacciones que se producen en las superficies, de tal modo que se pueden determinar los cambios en la energía libre total del sistema cuando se sustituye un átomo de Ga o As de la superficie por un adsorbato[80].

El equilibrio termodinámico entre dos fases de un sistema se alcanza cuando el potencial químico de sus componentes es el mismo en cualquiera de las dos fases [81]. Los potenciales químicos del arsénico y del galio no son independientes para la fase Zinblenda del GaAs. De tal manera que para el volumen del GaAs, se cumple que la suma de los potenciales químicos para los átomos de Arsénico y Galio es igual a la energía total por par atómico en el volumen del GaAs en la fase Zn-blenda, estableciéndose la siguiente condición de equilibrio:

$$\mu_{Ga} + \mu_{As} = E_{GaAs (vol)}. \quad (2. 23)$$

Donde μ_{Ga} y μ_{As} son los potenciales químicos de los átomos de Galio y Arsénico, respectivamente, $E_{GaAs (vol)}$ es la energía total por par atómico Ga-As del GaAs en la fase Zn-blenda. La expresión de la ecuación (2.23) indica que se puede escoger con libertad uno de los dos potenciales químicos (μ_{Ga} o μ_{As}).

Los potenciales químicos (μ_{Ga} y μ_{As}) deben cumplir algunas restricciones o condiciones de fronteras [81], dando como resultados las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} \mu_{Ga} &< \mu_{Ga (vol)}, \\ \mu_{As} &< \mu_{As (vol)}. \end{aligned} \quad (2. 24)$$

Debido que para líquidos y sólidos se pueden considerar despreciables las contribuciones de entropía y presión a la energía libre de Gibbs [81], el potencial químico de un átomo de Galio en el volumen Ga se puede expresar como:

$$\mu_{Ga} = G_{Ga (vol)} = E_{Ga (vol)} - TS + pV \approx E_{Ga (vol)}. \quad (2. 25)$$

Donde $E_{Ga (vol)}$ es la energía total del Ga en el volumen por átomo de galio, a 0 GPa y 0 K.

Análogamente, para el potencial químico del Arsénico se tiene la expresión:

$$\mu_{As} = G_{As(vol)} = E_{As(vol)} - TS + pV \approx E_{As(vol)}. \quad (2.26)$$

Donde $E_{As(vol)}$ es la energía total en el volumen $\alpha - As$ por átomo de Arsénico, a presión 0 GPa y temperatura 0 K.

Basados en la misma descripción, se puede escribir la expresión del potencial químico del GaAs en el volumen como:

$$\mu_{GaAs(vol)} = G_{GaAs(vol)} = E_{GaAs(vol)} - TS + pV \approx E_{GaAs(vol)}. \quad (2.27)$$

Donde $E_{GaAs(vol)}$ es la energía total del GaAs por par atómico Ga-As a presión 0 GPa y temperatura 0 K en el volumen Zinc-blenda.

Para conseguir el límite inferior de los potenciales químicos del Galio y el Arsénico, se define el calor de formación del GaAs, mediante la expresión:

$$\Delta H_f = E_{Ga(vol)} + E_{As(vol)} - E_{GaAs(vol)}. \quad (2.28)$$

Combinando las ecuaciones (2.23), (2.24) y (2.28), y realizando algunas operaciones algebraicas, se obtienen los rangos permitidos termodinámicamente para los valores de los potenciales químicos de los átomos de Galio y Arsénico:

$$\mu_{Ga(vol)} - \Delta H_f < \mu_{Ga} < \mu_{Ga(vol)} \Rightarrow -\Delta H_f < \mu_{Ga} - \mu_{Ga(vol)} < 0, \quad (2.29)$$

$$\mu_{As(vol)} - \Delta H_f < \mu_{As} < \mu_{As(vol)} \Rightarrow -\Delta H_f < \mu_{As} - \mu_{As(vol)} < 0. \quad (2.30)$$

El límite inferior de la ecuación (2.29) corresponde a condiciones ricas en arsénico y el superior a condiciones ricas en galio, mientras que en la ecuación (2.30) el límite inferior es para condiciones ricas en galio y el superior a condiciones ricas en arsénico.

Para determinar la estabilidad relativa de superficies que consisten en un número variable de átomos de galio y arsénico, se requiere el cálculo de la energía necesaria para formar la superficie (E_f), mediante la expresión:

$$E_f = E_{tot} - TS - \sum_{i=1} \mu_i n_i. \quad (2.31)$$

En esta expresión, n_i es el número de átomos de la especie i con potencial químico μ_i . De esta manera, para nuestro sistema de Galios y Arsénicos, la energía de la superficie estaría dada por:

$$E_f = E_{tot} - n_{Ga}\mu_{Ga} - n_{As}\mu_{As}. \quad (2.32)$$

Donde E_{tot} es la energía total calculada para el sistema que contiene un número específico de átomos de galio (n_{Ga}) y arsénico (n_{As}). Con el fin de escribir la energía de formación de la superficie en función del potencial químico del arsénico, se combinan las ecuaciones (2.23) y (2.32) y después de un desarrollo algebraico se obtiene la siguiente ecuación:

$$E_f = E_{tot} - n_{Ga}E_{GaAs(vol)} + (n_{Ga} - n_{As})\mu_{As(vol)} + (n_{Ga} - n_{As})(\mu_{As} - \mu_{As(vol)}). \quad (2.33)$$

Es posible definir la energía de formación de la superficie con respecto a un sistema de referencia [80]. Así que se escriben las expresiones similares a (2.32) para el sistema terraza (*slab*) con adsorbato y para la superficie limpia como sistema de referencia, y se hace la diferencia algebraica entre estas dos expresiones. Realizando una solución algebraica, se obtiene una expresión para la energía de formación relativa, que permite determinar la diferencia en energía entre diferentes configuraciones que tienen distintos números de átomos. Esta expresión viene dada por:

$$\Delta n_f = E_{ad} - E_{limpia} - \Delta n_{Ga}\mu_{Ga} - \Delta n_{As}\mu_{As}. \quad (2.34)$$

Donde E_{ad} es la energía de la superficie con adsorbato, E_{limpia} es la energía de la superficie limpia, Δn_{Ga} y Δn_{As} representan la diferencia en el número de átomos de cada especie atómica por celda unidad en las estructuras analizadas.

Combinando las ecuaciones (2.23) y la (2.34), la energía de formación relativa se puede escribir como una función del potencial químico de uno de los constituyentes. En función del potencial químico del arsénico, la expresión es de la forma:

$$\Delta E_f = E_{ad} - E_{limpia} - \Delta n_{Ga}\mu_{GaAs(vol)} + (\Delta n_{Ga} - \Delta n_{As})\mu_{As(vol)} + (\Delta n_{Ga} - \Delta n_{As})(\mu_{As} - \mu_{As(vol)}). \quad (2.35)$$

En esta expresión, todos los parámetros, excepto el potencial químico del Arsénico, son conocidos o se pueden determinar por cálculos de energía total de primeros principios.

3. METODOLOGÍA

3.1. Estructura cristalina del GaAs

El Arseniuro de Galio (GaAs) es un compuesto semiconductor del grupo III-V, que cristaliza en una estructura es cúbica centrada en las caras (FCC: face centered cubic) a temperatura ambiente. Esta estructura cúbica es tipo “zinc-blenda” y pertenece al grupo espacial $F\bar{4}3m$. La celda primitiva del GaAs está constituida por dos átomos, uno de cada especie, donde el átomo de Ga se ubica en la posición (0,0,0) y el átomo de arsénico en la posición $(\frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a)$, donde a es la constante de red de la celda. El arreglo cristalino de la celda cúbica convencional es similar a las estructuras del diamante y del Si cristalino, pero con una base de dos átomos diferentes por celda unidad, Galio y Arsénico. Este arreglo puede considerarse como dos estructuras FCC desplazadas una con respecto a la otra por un cuarto de la diagonal del cubo, con los átomos de Ga ubicados en una de las redes FCC, y los átomos de As se ubican en la otra. Hay cuatro moléculas de Ga-As en cada celda convencional. Existen cuatro átomos equidistantes de clase opuesta alrededor de cada átomo situados en los vértices de un tetraedro regular (ver Figura 1). Las coordenadas de los átomos de Ga son (0,0,0); $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ y para el As $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$ [38].

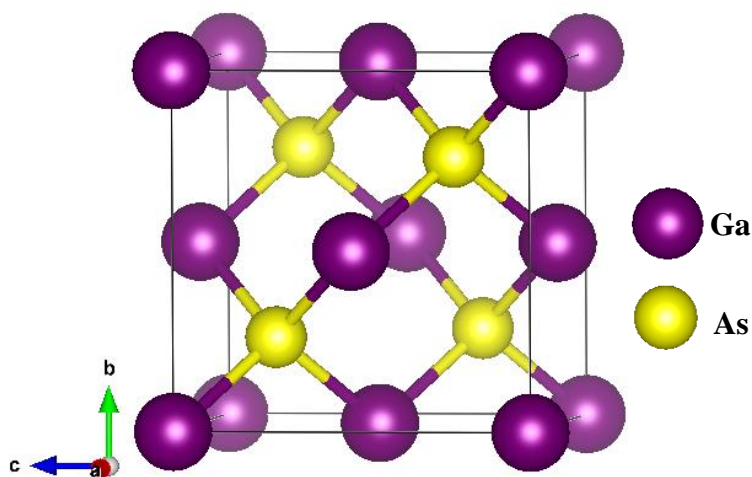


Figura 3. 1. Estructura cristalina Zinc-blenda del GaAs. Las esferas en morado y amarillo representan los átomos de Ga y As, respectivamente.

3.2. Construcción de la superficie (110) GaAs en la geometría 1x1

La construcción de la superficie (110)GaAs se realiza a partir de la celda convencional del GaAs. Para ello se utiliza el método de superceldas de terrazas atómicas (slab, en inglés).

Este método, la superficie se puede formar al cortar y remover parte del cristal en un plano determinado. En el presente estudio, se realiza el corte en el (110), tal como se muestra en la Figura 2. a. Al realizar el corte en la celda convencional por este plano, se generan dos celdas unidad, mostradas en la Figura 2. b. en una vista superior a lo largo de la dirección [110]. Cada celda unidad se describe por los vectores primitivos $\vec{a} = a\hat{i}$ y $\vec{b} = \frac{a}{\sqrt{2}}\hat{j}$, y posee dos átomos, uno de cada tipo. La Figura 2. c. muestra la vista superior del plano (110) y un plano consecutivo a lo largo de la dirección [110]. De esta forma, cada celda unidad se convierte en una bicapa atómica descrita por los vectores primitivos $\vec{a} = a\hat{i}$; $\vec{b} = \frac{a}{\sqrt{2}}\hat{j}$ y $\vec{c} = \frac{a}{\sqrt{2}}\hat{k}$. Cada celda unidad obtenida con los dos planos consecutivos, está constituida por cuatro átomos, dos de cada especie en cada plano.

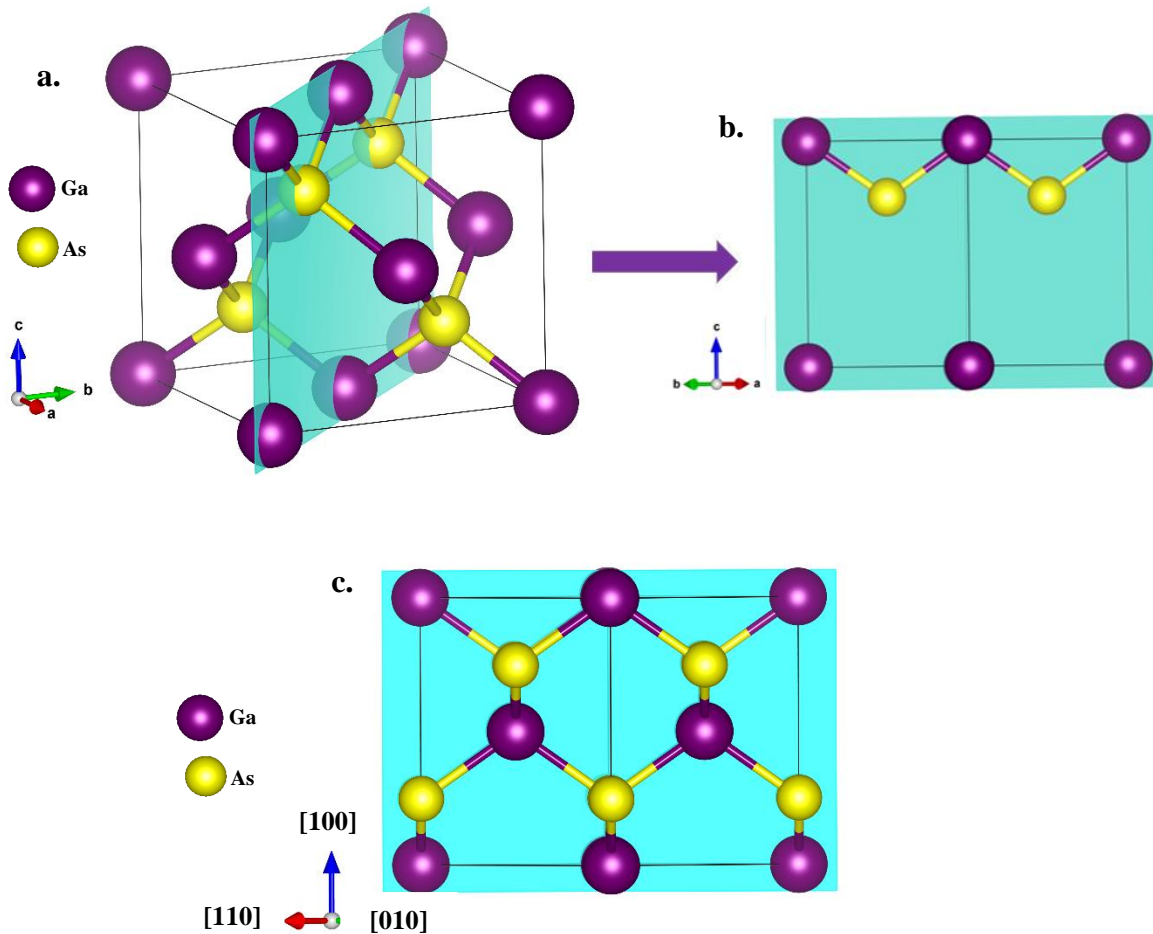


Figura 3. 2. Representación gráfica de la construcción de la superficie (110) GaAs **a.** Plano de corte (110) en la celda convencional del GaAs. **b.** Vista superior del plano (110) en la celda convencional del GaAs. **c.** Vista superior del plano (110) y un plano consecutivo en la dirección [110] en la celda convencional del GaAs.

Con el fin de crear la terraza atómica indicada en el método de supercelda, para la representación de la superficie (110)GaAs en la geometría 1x1, se selecciona la celda unidad constituida por la bicapa atómica. En la Figura 3, se muestra la vista lateral de la

celda unidad elegida. A partir de esta bicapa atómica se construye la terraza atómica con cuatro bicapas similares en total, equivalentes a ocho planos atómicos.

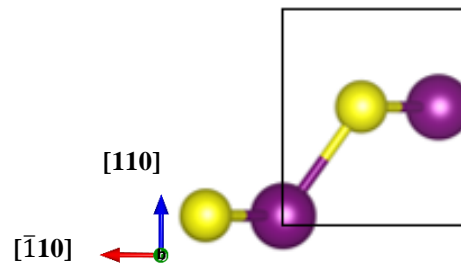
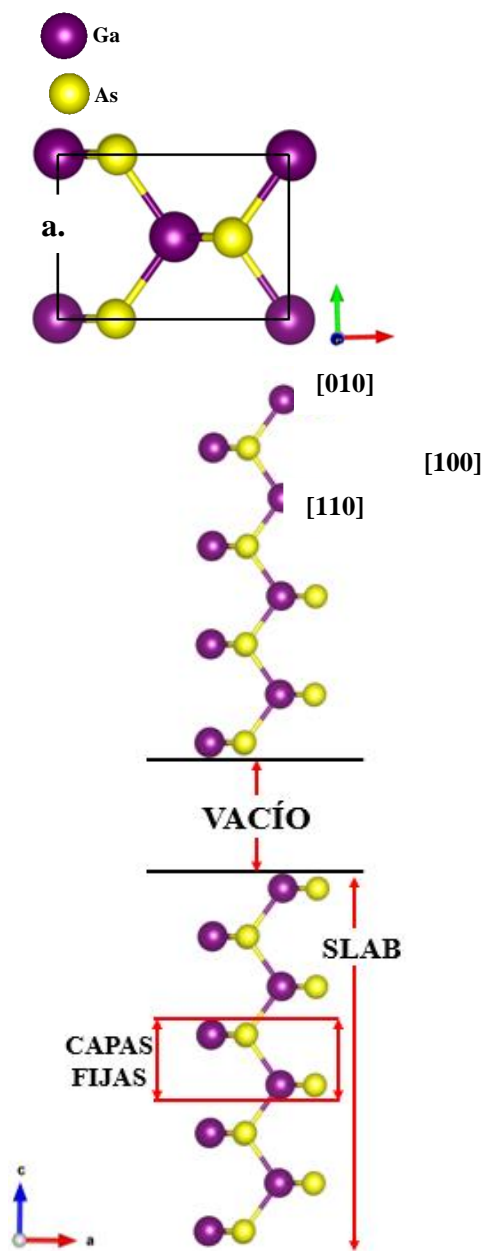


Figura 3. 3. Vista lateral de la celda unidad seleccionada para la construcción de la terraza atómica que representa de la superficie (110)GaAs.

En el esquema de terrazas atómicas, la superficie (110)GaAs en la geometría 1x1 se puede considerar como un clúster conformado por planos atómicos en la dirección perpendicular a la superficie [81]. Para la superficie en estudio, las terrazas atómicas se encuentran separadas por una región de vacío de espesor finito, para evitar interacciones entre las terrazas. El espesor de la región de vacío es equivalente a nueve capas atómicas, que resulta del orden de 16\AA . En las Figuras 4. a. y 4. b. se muestra las vistas superior y lateral de la terraza atómica con la región de vacío, construida para representar la superficie (110)GaAs en la geometría 1x1. Esta terraza se caracteriza por tener una periodicidad traslacional en las tres direcciones del espacio, diferenciándose únicamente del volumen en el gran tamaño de la supercelda en la dirección perpendicular a la superficie. El espesor de la región de vacío evita la interacción de una terraza atómica con su imagen periódica, tal como se muestra en la Figura 4.c.



b.

[110]

[100]

c.

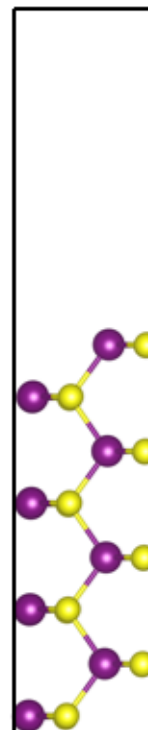


Figura 3. 4. Esquema de supercelda para la construcción de la superficie (110)GaAs. **a y b.** Vista superior y lateral de la supercelda utilizada para la construcción de la superficie (110)GaAs en la geometría 1x1, respectivamente. **c.** Terraza atómica y su imagen separadas por una región de vacío.

3.3. Construcción de la superficie (110)GaAs en las geometrías 1x2 y 2x1

Con las condiciones establecidas para la construcción de la superficie (110)GaAs en la geometría 1x1, se procede a determinar las geometrías 1x2 y 2x1 de la misma superficie. Para construir la geometría 1x2, se duplica la supercelda 1x1 a lo largo del eje y. En las Figuras 5.a. y 5.b. se presentan las vistas superior y lateral de las terrazas atómicas a lo largo de la dirección [110] en la geometría 1x2.

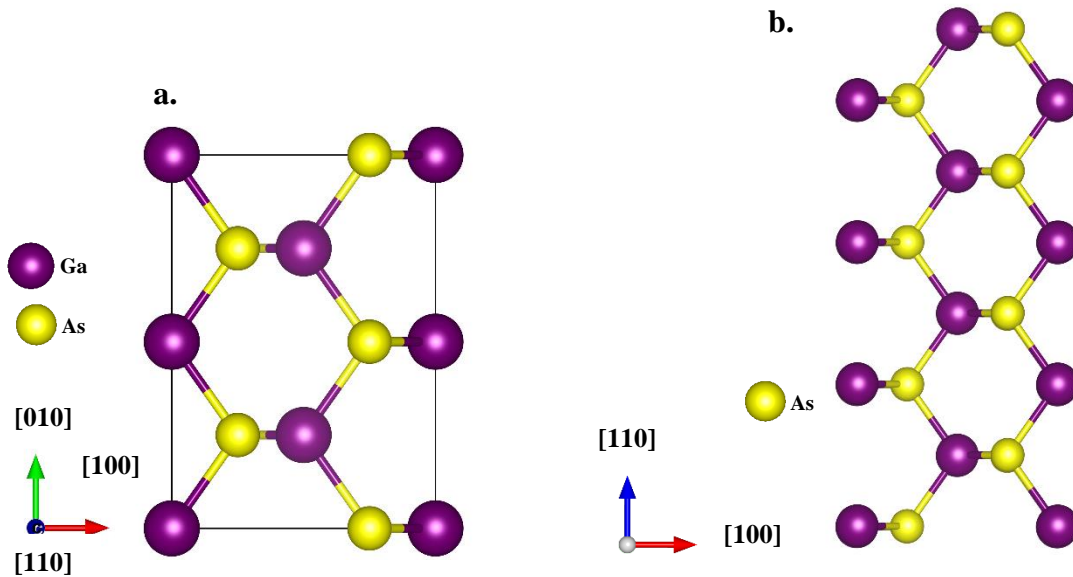


Figura 3. 5. Geometría 1x2 de la superficie (110)GaAs **a.** Vista superior de la terraza atómica **b.** Vista lateral del slab atómico.

La superficie en la geometría 2x1 se construye al duplicar la supercelda de la geometría 1x1 a lo largo del eje x. Las Figuras 6.a. y 6.b. representan las vistas superior y lateral en la dirección [110] de las terrazas atómicas en la geometría 2x1, respectivamente.

Se observa que las terrazas atómicas con geometrías 1x2 y 2x1 tienen la misma concentración de las especies atómicas Ga y As.

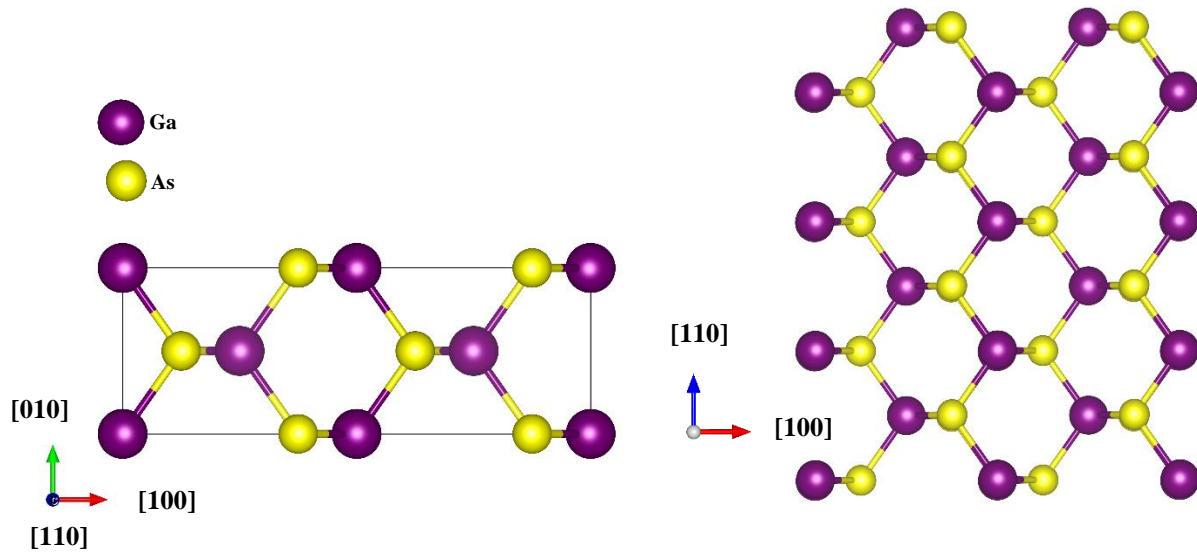


Figura 3. 6. Geometría 2x1 de la superficie (110)GaAs **a.** Vista superior de la terraza atómica **b.** Vista lateral del slab atómico.

Las superficies 1x2 y 2x1 (110) GaAs, se construyeron para realizar un estudio detallado de las adsorciones e incorporaciones de media monocapa de carbono en diferentes configuraciones. Se escogieron configuraciones propuestas en otros trabajos teóricos [82].

3.4. Condiciones de cálculo

Se realizaron cálculos de primeros principios para determinar la estabilidad energética y la estructura electrónica de la superficie con carbono adsorbido o incorporado en las geometrías 1x1, 1x2 y 2x1. Los cálculos se realizaron en el marco del formalismo DFT, implementado en el paquete computacional “Viena ab initio simulation package” (VASP)[83].

Los efectos de intercambio y correlación electrónica para los cálculos de la energía total del GaAs en el volumen, se describieron con las aproximación de densidad local (LDA) y del gradiente generalizado (GGA), esta última con la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [84]. Las ecuaciones de Kohn-Sham se resolvieron de manera autoconsistente usando una base de ondas planas y una representación de pseudopotenciales para los estados de core. Los electrones del core se describieron mediante el método de ondas planas aumentadas y proyectadas (PAW) [78]. Se consideraron los electrones 3d del Arsénico y del Galio como estados de valencia. Para las ondas planas se optimizó una energía de corte de 520 eV. El criterio de convergencia para la energía electrónica fue de $1\mu\text{eV}$, mientras que para la iónica fue de $10\mu\text{eV}$. Se utilizó una malla centrada en gamma de $10 \times 10 \times 10$ puntos K, como resultado de un proceso de optimización para muestrear la primera zona Brillouin del GaAs en el volumen. El cálculo de las ocupaciones parciales de los estados electrónicos cerca al nivel de Fermi, se realizaron mediante la técnica del tetraedro, con un parámetro de Smearing de ancho $\sigma = 0.2$ eV.

Para los cálculos de energía total de la superficie limpia (110)GaAs y con carbonos adsorbidos o incorporados, los efectos de intercambio y correlación se describieron sólo con la aproximación GGA-PBE. Para el muestreo de la primera zona de Brillouin de la superficie (110)GaAs, se usaron las mallas optimizadas $8 \times 10 \times 1$, $8 \times 6 \times 1$ y $4 \times 10 \times 1$, para los cálculos en las geometrías 1×1 , 1×2 y 2×1 , respectivamente. La relajación iónica se realizó mediante el algoritmo de gradiente conjugado manteniendo constante el volumen y la forma de las superceldas. Para ello, se fijaron los átomos de Ga y As en las dos capas centrales de la terraza atómica, para simular el entorno volumétrico del GaAs, tal y como se observa en la Figura 4.c. A los átomos de Ga y As en las demás capas atómicas, y a los carbonos absorbidos o incorporados se les permitió relajar sus posiciones atómicas.

4. PROPIEDADES ESTRUCTURALES, MECÁNICAS, TÉRMICAS Y ELECTRÓNICAS DEL GaAs

En este capítulo se presentan las propiedades estructurales, mecánicas, térmicas y electrónicas del arseniuro de galio (GaAs) en la fase zinc-blenda.

4.1. Optimización de malla K y energía de corte

Con el fin de obtener una mayor exactitud de los resultados reportados en la presente investigación, es necesario optimizar la malla de puntos k en la zona irreducible de Brillouin y la energía de corte (E_{cut}) para las ondas planas. Para los cálculos de estas optimizaciones, se usó la celda convencional tipo zinc-blenda del GaAs con parámetro de red experimental (5.6533 Å) [38]. Se iniciaron los cálculos de energía total con una malla de puntos-k 2 x 2 x 2, seguida por otra de 4 x 4 x 4, y así sucesivamente hasta una malla de 22 x 22 x 22. Se seleccionó una malla optimizada de 10 x 10 x 10 puntos-k, con el criterio de una diferencia de energía menor a 0.01 meV/átomo entre la última malla y la seleccionada (ver Figura 4.1). Estos cálculos se realizaron con una energía de corte de 400 eV.

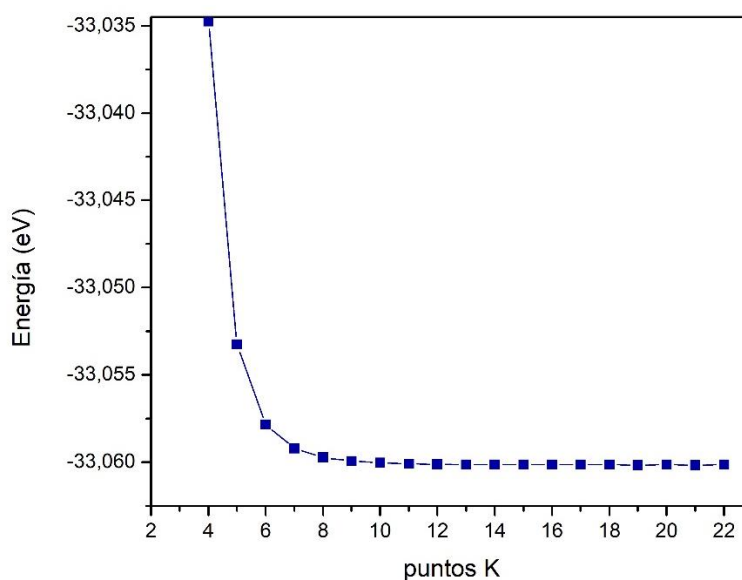


Figura 4. 1. Energía total versus malla de puntos-k, para una celda convencional tipo zinc-blenda del GaAs.

Luego de seleccionar la malla de puntos-k optimizada, se procedió a optimizar la energía de corte para las ondas planas. Para esto se realizaron cálculos de energía total usando E_{cut} desde 320 eV hasta 600 eV con pasos de 50 eV. Se escogió la energía de corte correspondiente a 520 eV, con un criterio de 0.01 meV/átomo, a partir de los datos mostrados en la Figura 4.2.

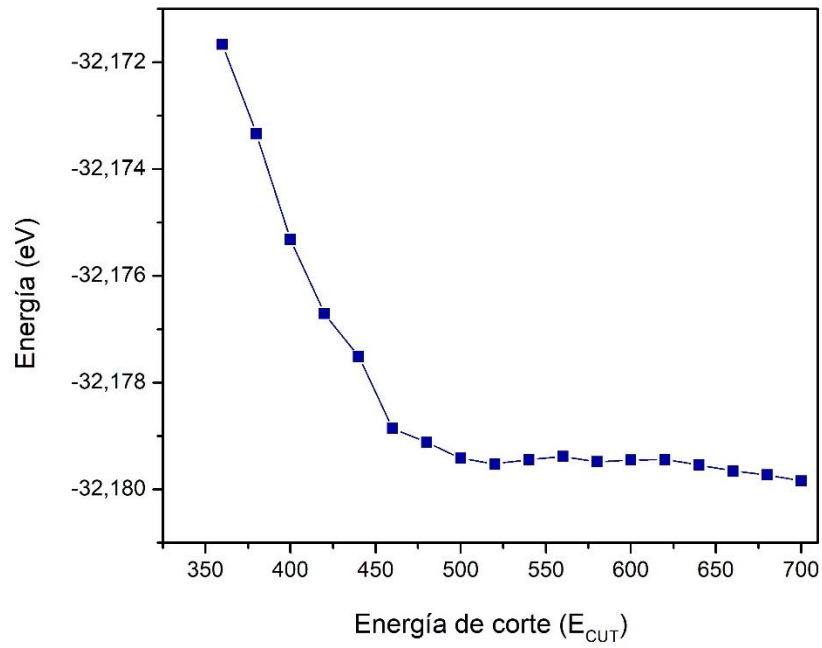


Figura 4. 2. Energía total versus energía de corte, para una celda convencional tipo zinc-blenda del GaAs.

4.2. Parámetros estructurales

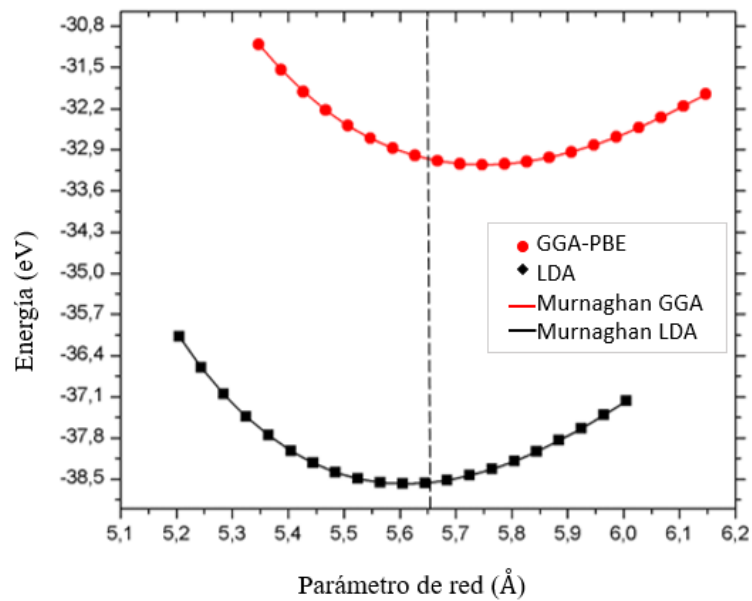


Figura 4. 3. Energía vs. Parámetro de red a calculado para la celda convencional tipo zinc-blenda de GaAs. Las esferas rojas y rombos negros representan los cálculos, mientras que la línea continua corresponde al ajuste de Murnaghan. El parámetro de red experimental está indicado con la línea discontinua vertical.

Con el fin de estudiar las propiedades estructurales del GaAs, inicialmente se calculó la energía total de la celda convencional a diferentes volúmenes, disminuyendo y aumentando alrededor de -2.5 % a 2.5 % el parámetro de red experimental, a lo largo de los tres ejes perpendiculares. La curva de energía total versus volumen se ajustó a la ecuación de estado de Murnaghan [85].

$$E(V) = E(V_0) + \left(\frac{B_0 V_0}{B'_0} \right) + \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \left(\frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \right) \quad (4.1)$$

Dónde $E(V_0)$ es la energía de equilibrio, V es el volumen de la celda primitiva, V_0 es el volumen en el equilibrio, B_0 es el módulo de volumen y B'_0 su derivada con respecto a la presión [86].

En la Figura 4.3, se muestra la curva de energía total en función del parámetro de red (a) para los potenciales LDA y GGA, y el ajuste a la ecuación de estado de Murnaghan. En la gráfica es claro que existe un mínimo de energía y que por tanto el material es estable energéticamente. La diferencia de la energía de equilibrio de la aproximación LDA y GGA se define como: $\Delta E = E_{LDA} - E_{GGA}$, si ΔE es negativa, la aproximación LDA predice la estructura más estable; de lo contrario, si es positiva, la estructura es más estable con la aproximación GGA. El valor calculado para ΔE fue aproximadamente -5.429 eV, lo cual indica una alta estabilidad de la estructura con LDA [73].

En la tabla 4.1, se presentan los valores de la constante de red de equilibrio, el módulo de volumen, la derivada del módulo de volumen con respecto a la presión, la energía de cohesión y la energía de formación del GaAs, calculados usando las aproximaciones LDA y GGA. Además, se presentan resultados experimentales y teóricos reportados por otros autores. En esta tabla se puede observar que los valores obtenidos en esta investigación para los parámetros estructurales (a , B_0 , B'_0), se aproximan a los valores teóricos y experimentales. Los parámetros de red calculados con LDA y GGA muestran una desviación del valor experimental de $\sim 0.9\%$ y $\sim 1.7\%$, respectivamente. Las aproximaciones LDA y GGA, tienden a subestimar el valor del módulo de volumen, y sobreestiman su derivada con respecto a los datos experimentales. También se observa que los parámetros estructurales computados con las aproximaciones LDA y GGA están en buen acuerdo con otros estudios, y pueden ser usados para cálculos adicionales de estructura electrónica.

Tabla 4. 1. Constante de red (a_0), módulo de volumen (B_0), derivada del módulo de volumen (B'_0), energía de cohesión (E_{coh}) y entalpía de formación (Δh_f) del GaAs obtenidas usando LDA y GGA. Se listan datos experimentales y teóricos de estos parámetros, reportados por otros autores.

	LDA	GGA	Otros trabajos		Valor experimental
			LDA	GGA	
a (Å)	5,604	5,748	5,608 [87]	5,740 [87]	5,653 [87]
B_0 (GPa)	72,41	59,03	72,44 [88]	59,96 [88]	74,7 [89]
B'_0	4,534	4,601	4,710 [43]	4,410 [43]	4,487 [89]
E_{coh} (eV)	8,176	6,362	8,044 [87]	6,367 [87]	6,520 [90]
E_{for} (eV)	-0,690	-0,352	-	-0,347 [91]	-0,867 [92]

Por otra parte, la energía de cohesión se define como la energía necesaria para mantener unidos los átomos del cristal o para descomponer al cristal en átomos aislados [1]. Los valores de energía de cohesión negativos indican que la energía liberada es mayor en el proceso de formación del compuesto [10]. La energía de cohesión se calculó mediante la siguiente expresión:

$$E_{Coh} = E_T^{GaAs} - (E_T^{Ga} + E_T^{As}) \quad (4. 2)$$

Donde la E_T^{GaAs} es la energía total del sistema Ga-As; E_T^{Ga} y E_T^{As} es la energía total de los átomos Ga y As aislados, respectivamente. En la Tabla 4.1 se puede observar que el valor de la energía de cohesión obtenido con las aproximaciones LDA y GGA se encuentran en buen acuerdo con los resultados teóricos reportados, cuando se utiliza el mismo funcional [87,93]. Sin embargo, se evidencia una significativa diferencia con respecto al resultado experimental [90]. Esto se debe a que las aproximaciones LDA y GGA no reproducen exactamente las energías de enlace entre átomos, si no que la subestiman significativamente [94].

Con el fin de estudiar la estabilidad del GaAs, se calculó la energía de formación (E_f) (por anión-catión) mediante la ecuación (2.28). Un valor positivo de E_f representa una reacción endotérmica, mientras que un valor negativo representa una reacción de tipo exotérmica. Los resultados obtenidos de E_f , se presentan en la tabla 4.1, donde se puede observar que el GaAs es una estructura termodinámicamente estable, porque exhibe valores negativos de E_f con ambas aproximaciones, LDA y GGA, lo cual está en buen acuerdo con los resultados teórico [91] y experimental [92], reportados en la literatura.

4.3. Parámetros mecánicos

Las constantes elásticas dependen exclusivamente de la estructura cristalina del compuesto binario. Dado que la estructura del GaAs es FCC, existen tres constantes elásticas independientes: C_{11} , C_{12} y C_{44} que definen la estabilidad mecánica del material, y se derivan usualmente de los cálculos de energía total. Estas constantes son la esencia de las propiedades elásticas del cristal. Los criterios de estabilidad de Born para los cristales cúbicos se muestran a continuación [74]:

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad C_{44} > 0 \quad (4.3)$$

Los valores de las constantes elásticas calculadas con LDA y GGA (Tabla 4.2) satisfacen estas condiciones de estabilidad. Por lo tanto, la estructura cristalina (FCC) del compuesto binario GaAs es estable mecánicamente. Los resultados obtenidos para dichas constantes están de acuerdo con los valores experimentales [95] y teóricos [88,96] reportados por otros autores. No obstante, se observa la subestimación de las constantes C_{11} y C_{12} con LDA y GGA, con respecto al valor experimental. Se observa que el valor de la constante C_{44} es sobreestimado con la aproximación LDA y subestimado con GGA.

A partir de los resultados de las constantes elásticas, se determinó el coeficiente de anisotropía, A , del GaAs, usando la relación [23]:

$$A = \frac{C_{11} - C_{12}}{2C_{44}}$$

La anisotropía indica la variación de propiedades elásticas del material dependiendo de la dirección en la que son evaluados. si $A = 1$ el material es perfectamente isotrópico y por consecuencia, valores menores o mayores a uno, presentan grados de anisotropía en el cristal. Los valores calculados para A con LDA y GGA fueron de 0,54 y 0,56 respectivamente. Por lo que se deduce que el cristal de GaAs no es perfectamente isotrópico en sus propiedades elásticas, lo cual está en muy buen acuerdo con los resultados teóricos [96] y experimentales [97].

Si se quieren calcular las propiedades elásticas isotrópicas para materiales policristalinos, tales como el módulo volumétrico (B_0), el módulo de shear (G), el módulo de Young (Y) y la razón de Poisson (ν); usando las constantes elásticas de un cristal anisotrópico, son útiles los métodos promediados de Voigt–Reuss–Hill [98–100]. Para los sistemas cúbicos, el módulo volumétrico (B_0) obtenido con los métodos promediados de Voigt y Reuss está dado por la ecuación:

$$B_0 = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$$

De la Tabla 4.2 podemos ver que el valor calculado de B_0 a partir de las constantes elásticas, tiene casi el mismo valor que el obtenido a partir del ajuste de la ecuación de estado de Murnaghan, este puede ser un buen indicativo de la fiabilidad y la exactitud de nuestras constantes elásticas calculadas para el GaAs.

El método de Voigt y el método de Reuss proporcionan valores teóricos máximos y mínimos del módulo de shear respectivamente. En el sistema cubico son calculados utilizando las siguientes relaciones [99,100]:

$$G_v = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (4.6.1)$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (4.6.1)$$

Por lo general, el promedio aritmético $G = (G_v + G_R)/2$ se toma como estimación del módulo de shear, por lo tanto, el valor de G debe estar entre los de Voigt y Reuss [98]. El módulo de Young (Y) y la razón de Poisson (ν) pueden ser expresadas de la siguiente manera:

$$Y = \frac{9GB_0}{3B_0 + G} \quad (4.4)$$

$$\nu = \frac{3B_0 - 2G}{2(3B_0 + G)} \quad (4.5)$$

Tabla 4. 2. Constantes elásticas (C_{11} , C_{12} , C_{44}), Coeficiente de Anisotropía (A), Módulo volumétrico (B_0), Módulo de Shear (G), Módulo de Young (Y) y Razón de Poisson (ν) del GaAs

	LDA	GGA	Otros trabajos		Valor experimental
			LDA	GGA	
C_{11}	116,31	101,01	120 [88]	111,92 [96]	119,0 [95]
C_{12}	54,12	43,90	53 [88]	46,59 [96]	55,49 [95]
C_{44}	57,97	51,27	62 [88]	59,71 [96]	57,76 [95]
A	0,54	0,56	-	0,547 [96]	0,55 [97]
B_0 (GPa)	74,85	62,94	75.5 [88]	60,3 [88]	74,7 [89]
G (GPa)	45,15	40,54	48 [88]	41,0 [91]	33,0 [97]
Y (GPa)	112,77	100,12	-	-	122,0 [97]
ν	0,25	0,23	-	0,23 [91]	0,31 [97]

Los resultados obtenidos del módulo de Shear, el módulo de Young, y la razón de Poisson se muestran en la tabla 4.2, con sus respectivos valores teóricos [88],[91] y experimentales [97]. El módulo de Shear (G) se define como la relación entre la resistencia a las deformaciones reversibles y el esfuerzo cortante, y junto con el módulo de volumen, proporcionan cuantitativamente la dureza de los materiales, mediante la relación B/G. Para valores de B/G menor a 1.75, el material se clasifica como frágil; mientras que valores mayores a 1.75 indican que el material es dúctil. En el presente estudio, se obtuvieron valores menores a 1.75 con ambas aproximaciones (LDA y GGA), lo que indica que el GaAs muestra un comportamiento frágil [101]. Los valores de G calculados con las aproximaciones LDA y GGA (ver tabla 4.2), sobreestiman el valor reportado experimentalmente, sin embargo, se encuentran en buen acuerdo con resultados teóricos reportados previamente. Con respecto a los resultados obtenidos del módulo de Young y la razón de Poisson, se observa que los valores son subestimados con ambas aproximaciones con respecto a los resultados experimentales. Sin embargo, se encuentran en muy buen acuerdo con reportes teóricos realizado por otros autores. La sobreestimación o subestimación de estos parámetros está relacionada con la descripción imprecisa de los enlaces atómicos por parte de las aproximaciones LDA y GGA.

Todos los valores de las propiedades elásticas mencionadas anteriormente presentan una diferencia significativa con respecto a los valores experimentales. Resultados similares fueron reportados por Uesugi *et al.* [25] en el estudio de las propiedades elásticas del compuesto AlLi. Estos autores asumen que este comportamiento es debido a la sensibilidad de las propiedades elásticas (excepto el módulo volumétrico) de los materiales policristalinos reales, al número de granos y textura del material. Lo anterior fue demostrado experimentalmente por Kuriyama *et al.* [29, 30] cuando determinó el módulo de Young del compuesto InLi. Estos autores mostraron que el valor del módulo de Young variaba de 38.75 GPa a 67.8 GPa, lo cual representa una diferencia significativa. Por lo tanto, es de esperar que en los cálculos teóricos donde se predicen propiedades elásticas de cristales monocristalinos se encuentre este tipo de desacuerdo con el experimento.

Dada la anisotropía del GaAs en la estructura Zinc-blenda, es posible deducir que la velocidad del sonido en este compuesto se encuentra fuertemente ligada con la dirección de propagación. Por lo tanto, si se conocen las constantes elásticas del cristal (C_{11} , C_{12} , C_{14}) y la densidad del compuesto (ρ), es posible determinar la velocidad del sonido (V) para cualquier dirección de propagación a partir de la siguiente relación [97]:

$$V = \sqrt{\frac{C_{ij}}{\rho}}. \quad (4.6)$$

Donde C_{ij} es la constante elástica efectiva que controla la velocidad del sonido a lo largo de las tres direcciones principales [100], [110] y [111] del GaAs (ver tabla 4.3). El término correspondiente a la densidad del cristal fue calculado para las aproximaciones LDA (5.46g/cm^3) y GGA (5.05g/cm^3). Estos resultados se encuentran en buen acuerdo con el valor experimental (5.317g/cm^3) [102], con un porcentaje de error de $\sim 2.6\%$ y 5.1% para LDA y GGA respectivamente. En la Tabla 4.3, se muestran los valores de las velocidades del sonido en las diferentes direcciones de propagación, calculadas con las aproximaciones

LDA y GGA. Estos resultados se comparan con datos experimentales y teóricos reportados en la literatura. La comparación entre nuestros cálculos y el experimento indica que el enfoque computacional utilizado para determinar las propiedades vibratorias del sistema ofrece resultados concordantes con los valores experimentales.

Tabla 4. 3. Velocidades del sonido para GaAs de acuerdo con la dirección de propagación, y tipo de onda sonora (longitudinal acústica (LA) y transversal acústica (TA1, TA2)), calculadas con LDA, GGA (a partir de las constantes elásticas experimentales). C_{ij} corresponde a la constante elástica efectiva.

Dirección de propagación	Modos de sonido	C_{ij}	velocidad del sonido (10^5 cm/s)			
			LDA	GGA	Otros	Expt.
[100]	LA	C_{11}	4,62	4,47	4,73 [97]	4,77 [103]
[100]	TA1, TA2	C_{44}	3,26	3,18	3,34 [97]	3,37 [103]
[110]	LA	$(C_{11}+C_{12}+2C_{44})/2$	5,12	4,94	5,23 [97]	5,28 [103]
[110]	TA1	$(C_{11}-C_{12})/2$	2,39	2,38	2,47 [97]	2,50 [103]
[110]	TA2	C_{44}	3,26	3,18	3,34 [97]	3,37 [103]
[111]	LA	$(C_{11}+2C_{12}+4C_{44})/3$	5,28	5,09	5,39 [97]	5,45 [103]
[111]	TA1, TA2	$(C_{11}-C_{12}+C_{44})/3$	2,71	2,67	2,79 [97]	2,82 [103]

4.4. Parámetros térmicos

Las propiedades térmicas del GaAs se calcularon usando el modelo cuasi-armónico de Debye, en un rango de temperatura de de 0 a 2000K, donde este modelo es completamente válido. La Figura 4.5 muestra el volumen (V), el módulo volumétrico (B_0), la temperatura de Debye (θ_D) y la capacidad calorífica a volumen constante (C_V) en función de la temperatura, a una presión de 0 GPa del GaAs. Estos parámetros fueron calculados con los datos de energía-volumen de las aproximaciones LDA y GGA.

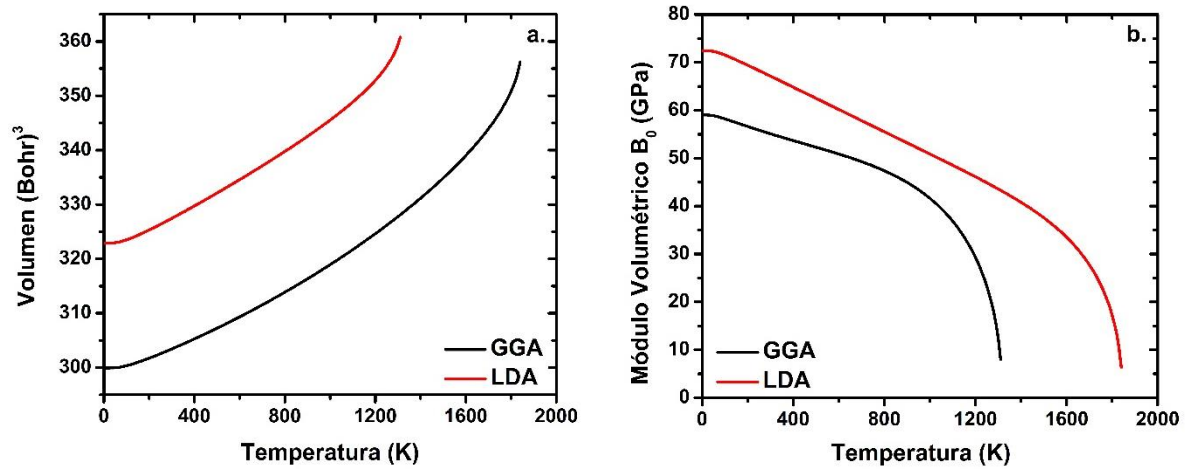
En las Figuras 4.5.a. y 4.5.b. se puede observar que el volumen para cada aproximación (GGA y LDA) aumenta, mientras que el módulo volumétrico disminuye con el incremento en la temperatura. Ambos parámetros son casi constantes de 0 a 100 K, por tanto, se puede inferir que el material es más compresible a altas temperaturas. Sin embargo, el volumen presenta un aumento no lineal con la temperatura para $T > 100$ K, en contraste, el módulo volumétrico presenta una disminución en este mismo rango de temperaturas. Cabe resaltar que las aproximaciones LDA y GGA mantienen la tendencia de subestimar y sobreestimar el volumen respectivamente, mientras que ambas tienden a subestimar el valor del módulo volumétrico, con el incremento en la temperatura.

Por otro lado, la temperatura de Debye en función de la temperatura y a 0 GPa, mostrada en la figura 4(c), permanece casi constante de 0 a 100 K aproximadamente. Cuando $T > 100$ K, la magnitud de θ_D disminuye de forma no lineal, indicando el cambio de la frecuencia de

vibración de las partículas con la temperatura. Dado que θ_D está asociada con la máxima frecuencia de vibración del cristal (ω_D) de acuerdo con la relación [38]:

$$\theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{K_B} \quad (4.7)$$

Donde \hbar es la constante de Planck, k_B es la constante de Boltzmann y ω_D es la frecuencia de Debye. Estas frecuencias de vibración están asociadas a las fuerzas de enlace en el cristal de GaAs, y se relacionan con las propiedades elásticas, específicamente con el módulo de volumen (B_0). Por lo tanto, al observar el comportamiento de B_0 con la temperatura de la figura 4.3.b, es de esperarse un comportamiento similar para θ_D con un valor mayor y casi constante a bajas temperaturas ($T < 100$ K). Esto se debe a la rigidez del GaAs en este intervalo de temperaturas, lográndose el menor valor de rigidez a altas temperaturas (~ 1850 K para LDA y ~ 1300 K para PBE) donde B_0 tiene un valor muy pequeño, lo que indica que a altas temperaturas el material es más blando. Resultados similares fueron reportados por Mendoza-Estrada *et al.*, en el estudio teórico de las propiedades térmicas del InAs [73]. En la Figura 4.5.c. se puede observar que los valores de las temperaturas de Debye θ_D calculados con las aproximaciones GGA y LDA tienden a subestimar los valores experimentales reportados por Holste ($\sim 344,6$ K) [104] y Cetas et al. (~ 344 K) [105] a 0 K. Sin embargo, sobreestima los valores reportados por Kyutt (255 K y 257 K) a 0 K [106].



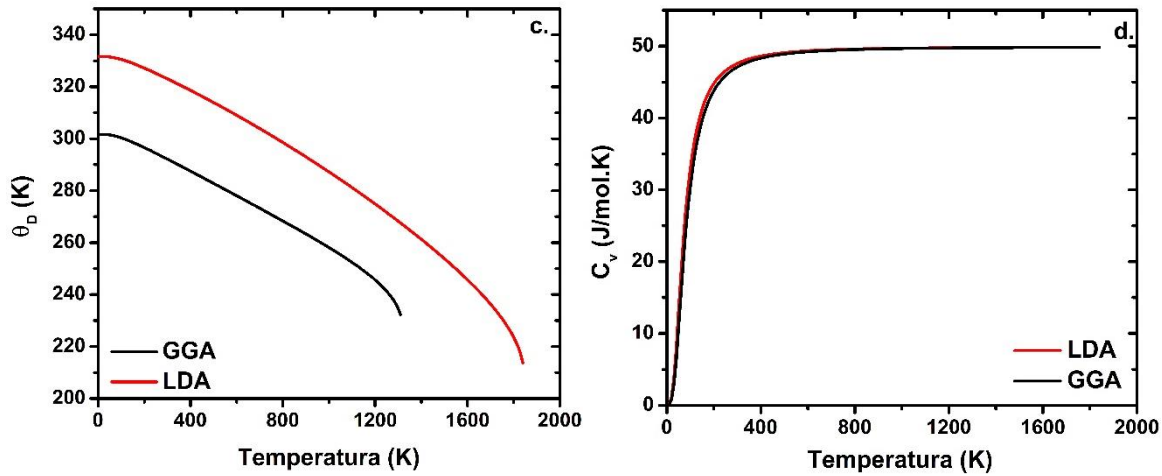


Figura 4. 3. a. Volumen (V), **b.** módulo volumétrico (B_0), **c.** temperatura de Debye (θ_D) y **d.** capacidad calorífica a volumen constante (C_v) en función de la temperatura y a 0 GPa del GaAs.

La capacidad calorífica a volumen constante es otro parámetro relevante para la descripción de las propiedades térmicas del GaAs. En la figura 4.3.d. A $T = 0$ K, la capacidad calorífica tiende a cero para ambas aproximaciones (GGA y LDA). A bajas temperaturas, incrementa con T^3 hasta aproximadamente 200 K, debido a la aproximación anarmónica del modelo de Debye [73]. Luego, aumenta gradualmente con el incremento en la temperatura y converge a los límites constantes de Dulong y Petit, donde no existe una dependencia con la temperatura. Lo cual es común para todos los sólidos a altas temperaturas. Al observar la gráfica 4.3.d, se puede inferir que los valores obtenidos de C_v con ambas aproximaciones (LDA y GGA) se encuentran en buen acuerdo con los resultados obtenidos por Yamaguchi *et al.* Estos autores usaron un calorímetro adiabático y hallaron diferentes valores de C_v en un rango de de 4 a 298,15 K. Para una temperatura de 200 K, presenta un valor para $C_v \sim 42,90 J/mol K$, y a una temperatura de 300 K, muestran que el valor de C_v es $\sim 47,02 J/mol K$ [108]. Lo cual corrobora los datos obtenidos en la presente investigación.

4.5. Estructuras electrónicas

Las Figuras 4.4 y 4.5 muestran las estructuras de banda y la densidad de estados (DOS) del GaAs empleando las aproximaciones GGA y LDA. En estas graficas el nivel de Fermi corresponde al cero en la energía. Por debajo de este nivel se encuentra la banda de valencia (BV), formada por una mayor contribución de electrones 4p-As y 4p-Ga; con una menor contribución de los electrones de los estados 3d-As y 4s-As.

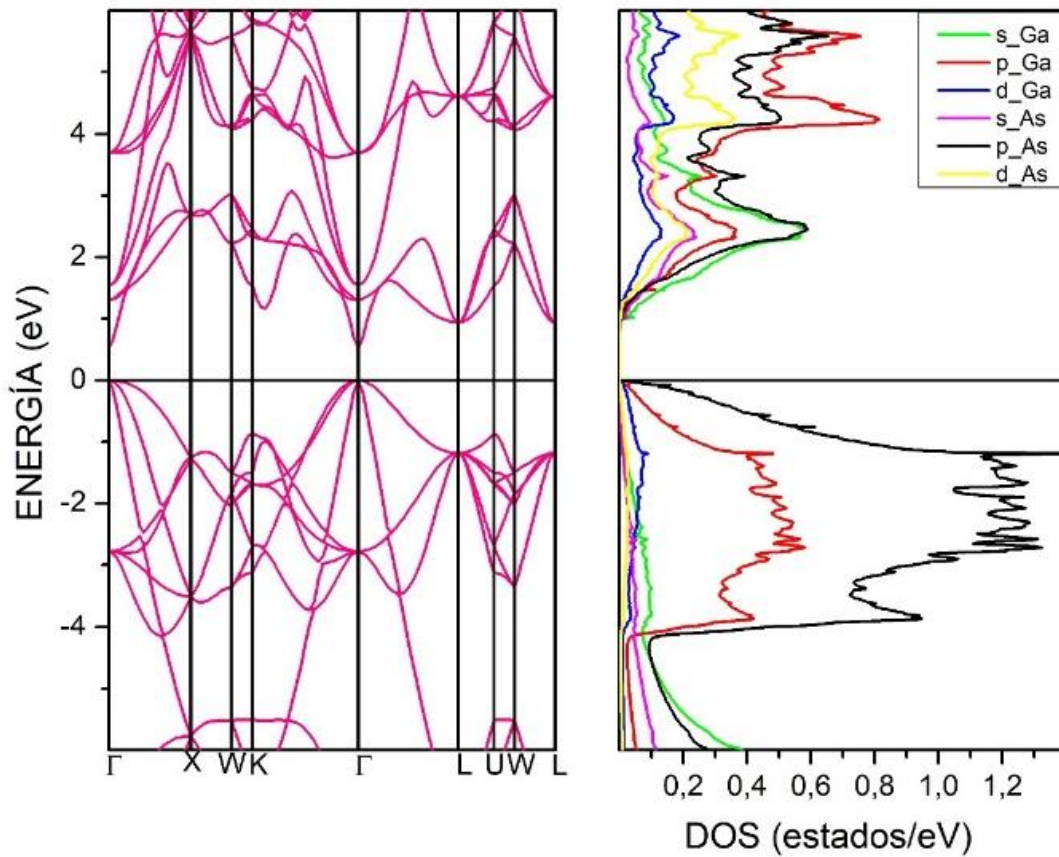


Figura 4. 4. Estructura electrónica del GaAs en fase zinc-blenda en condiciones de volumen de equilibrio a 0 GPa, calculado con el potencial GGA. (a) estructura de bandas y (b) densidad de estados parcial por orbitales.

La estructura de bandas se calculó a lo largo de varios caminos de alta simetría, y en ella se puede observar un carácter semiconductor con una brecha de energía prohibida directa para el GaAs. El máximo de la banda de valencia (MBV) y el mínimo de la banda de conducción (MBC) están localizados en el punto Γ , con una brecha de energía de 0,948 eV y 0,198 eV para GGA y LDA, respectivamente. Los valores obtenidos están bastante por debajo del valor experimental (1,42 eV) [109]. Sin embargo, están en buen acuerdo con los resultados teóricos reportados por otros autores (1,01 eV y 0,28 eV para GGA y LDA respectivamente) [93] [110] [87]. Esta subestimación es característica de los cálculos realizados con GGA y LDA para compuestos semiconductores o aislantes sin importar la naturaleza del sistema [110]; y se debe a que estas aproximaciones subestiman las energías de enlace, para este caso en particular, la de los estados p de los electrones de valencia. Por lo tanto, la hibridación observada en las gráficas 4.4 y 4.5, generada por los electrones de los orbitales p-As y p-Ga para ambas aproximaciones, es sobreestimada, lo que aumenta el acoplamiento de orbitales p-p. |

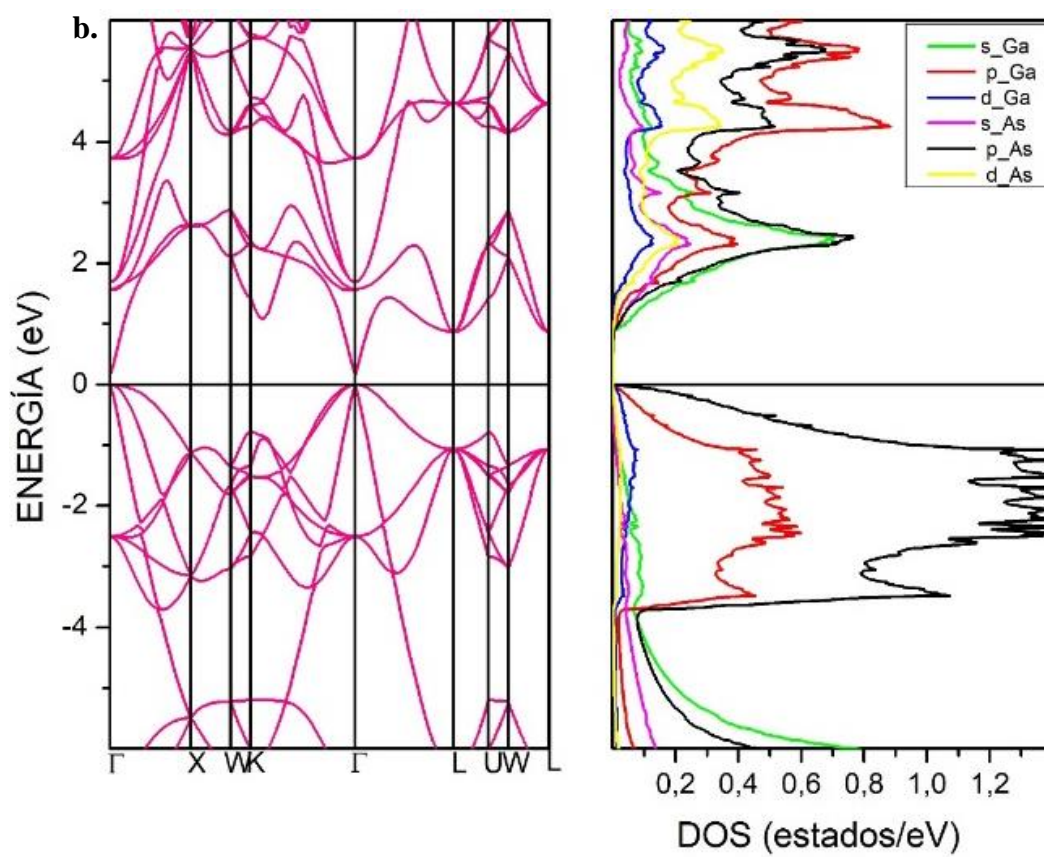


Figura 4. 5. Estructura electronica del GaAs en fase zinc-blenda en condiciones de volumen de equilibrio a 0 GPa, calculado con el potencial LDA. (a) estructura de bandas y (b) densidad de estados parcial por orbitales.

5. ADSORCIÓN E INCORPORACIÓN DE CARBONO EN LA SUPERFICIE (110)GaAs EN LA GEOMETRÍA 1x1

En este capítulo, inicialmente se presentan los resultados de la superficie limpia (110)GaAs-1x1 relajada. Luego se describen los procesos de adsorción e incorporación de carbono sobre la superficie (110)GaAs.

5.1. La superficie limpia (110)GaAs en la geometría 1x1

Con el fin de realizar un estudio detallado de la superficie limpia (110)GaAs en la geometría 1x1, se realizó un proceso de relajación estructural de esta superficie. Para ello, se realizaron cálculos de energía total de la terraza atómica descrita en la sección 3.2, bajo los criterios de convergencia mostrados en la sección 3.4.

La Figura 5.1 muestra una vista superior y lateral de la superficie (110)GaAs-1x1 obtenida después del proceso de relajación. Además, se muestra la notación convencional para los desplazamientos atómicos relativos, $\Delta_{1,\perp}$ es la distancia de separación entre el primer y segundo plano atómico de la superficie, $d_{12,\perp}$ corresponde a la distancia entre los monoplanos atómicos de Ga de la segunda y tercera capa de la superficie, $\Delta_{2,\perp}$ indica la separación perpendicular a la superficie entre los átomos que están en la tercera capa. Los desplazamientos $d_{12,x}$ y $\Delta_{1,x}$, indican la separación a lo largo de [100] entre el Ga en la superficie con respecto al Ga de la tercera capa y el As de la primera capa, respectivamente. α y γ son los ángulos de enlace de As y Ga, localizados en la primera y segunda capa de la superficie, respectivamente.

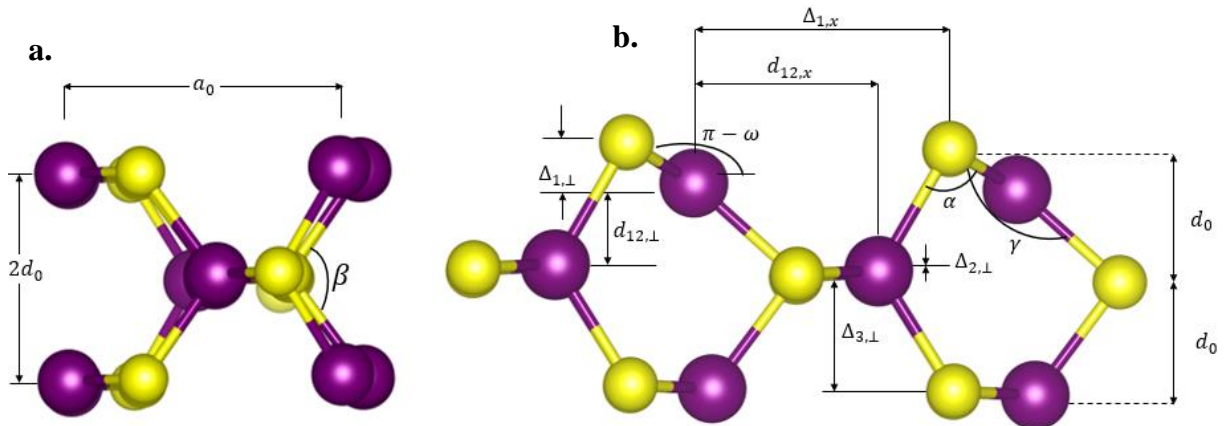


Figura 5. 1. Estructura relajada la superficie (110)GaAs. **a)** Vista superior **b)** Vista lateral de las tres primeras capas de la superficie.

En esta figura se puede observar la preferencia de los cationes (Ga) a presentar una geometría trigonal plana con sus vecinos más cercanos, con ángulos de enlace de alrededor de 120° . Esta geometría es formada por los orbitales sp^2 llenos y el orbital p_z vacío de los átomos de Ga. Por otra parte, los aniones (As) presentan una geometría tetraédrica incompleta (piramidal) con ángulos de enlace menores a 100° , formada por la hibridación sp^3 de los átomos de As con sus tres vecinos de Ga [111]. En la Figura 5.2 se muestra la morfología de los enlaces que presentan los átomos en la superficie. Debido a esto, los aniones de estas superficies semiconductoras se relajan con movimientos fuera de la superficie, en comparación con los cationes, los cuales se mueven hacia el interior de la superficie. Estos movimientos producen un cambio poco significativo de las longitudes de enlace ($\Delta_{1,\perp}$, $\Delta_{1,x}$, $\Delta_{2,\perp}$, $\Delta_{12,\perp}$ y $\Delta_{12,x}$). Este comportamiento permite obtener una superficie bucleada, cuyo ángulo (ω) se reporta en la tabla 5.1, y es característico de las superficies semiconductoras (110)III-V.

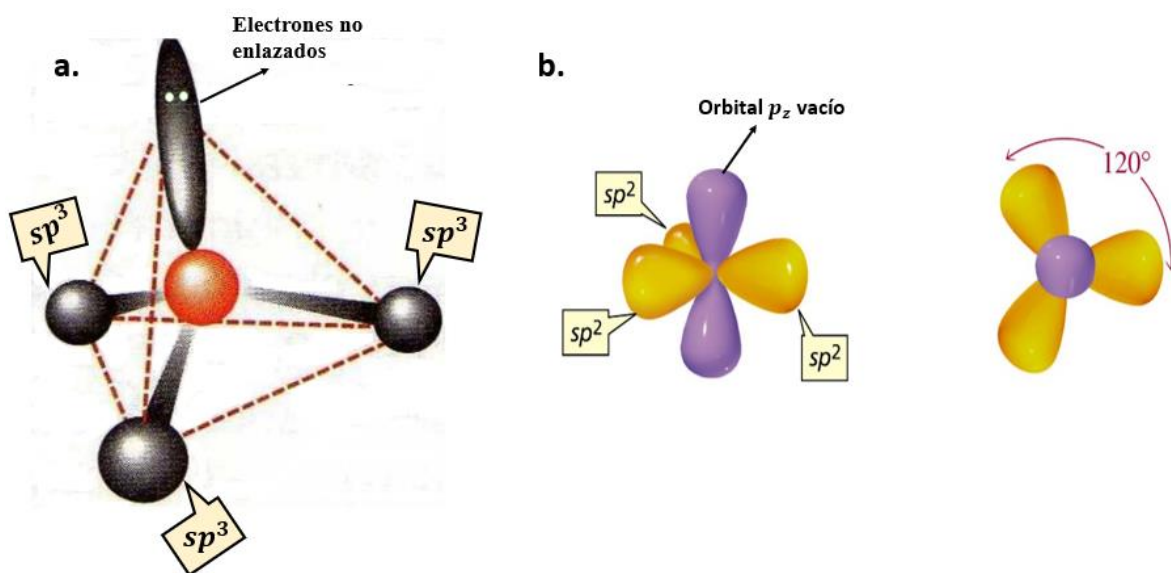


Figura 5. 2. Diagrama de la geometría de los enlaces que presentan los átomos en la superficie (110)GaAs. (a) Configuración geométrica de los orbitales sp^3 (piramidal), donde los puntos blancos representan los dos electrones no enlazados, (b) Configuración geométrica de los orbitales sp^2 (trigonal plana). Imágenes tomadas de las referencias [112,113].

Los resultados obtenidos para los desplazamientos atómicos y los ángulos de enlaces de la superficie (110)GaAs-1x1 relajada son reportados en la Tabla 5.1. Estos valores están en buen acuerdo con cálculos teóricos y reportes experimentales realizados mediante la técnica de difracción elástica de electrones de baja energía (Elastic Low-Energy-Electron Diffraction, ELEED). Sin embargo, las pequeñas diferencias entre los valores teóricos, se puede atribuir a la diferencia entre los criterios de convergencia utilizados por J.L. Alves *et al.*, [114] y los usados en este estudio. Por ejemplo, J.L. Alves *et al.*, usaron una energía de corte de 18 Ry y la aproximación LDA. Mientras que, con respecto al reporte experimental nuestros resultados difieren ligeramente, debido a que en el experimento se consideran los

efectos de la temperatura ($\sim 127\text{K}$) [42]. En general, los resultados obtenidos reproducen en buena manera las mediciones experimentales de la relajación atómica de la superficie (110)GaAs.

Tabla 5. 1. Comparación de los parámetros estructurales de la superficie limpia relajada (110)GaAs

	Presente trabajo	Teórico	Experimental
a_0 (Å)	5,748	5,559 [114]	5,656 [42]
$\Delta_{1,\perp}$ (Å)	0,697	0,670 [114]	0,690 [42]
$\Delta_{1,x}$ (Å)	4,527	4,407 [114]	4,518[42]
$\Delta_{2,\perp}$ (Å)	0,108	0,098 [114]	0,120 [42]
$\Delta_{12,\perp}$ (Å)	1,496	1,415 [114]	1,442 [42]
$\Delta_{12,x}$ (Å)	3,308	3,190 [114]	3,339 [42]
α (grad)	89,5	90 [114]	n/r
β (grad)	110,7	123,6 [114]	n/r
γ (grad)	124,0	n/r	n/r
ω (grad)	29,0	30,2 [114]	31,1 [42]

n/r: no reportado

Debido a que los cálculos presentados en esta investigación a través del modelo de supercelda son consistentes con los valores experimentales y con otros resultados teóricos. Se puede realizar un análisis detallado de la estructura electrónica de esta superficie, a partir de los parámetros estructurales obtenidos.

La Figura 5.3, muestra la estructura de bandas (izquierda) y la densidad de estados parcial de los orbitales de los átomos de Ga y As (derecha) de la superficie limpia (110)GaAs, calculadas con la aproximación GGA a $T = 0\text{ K}$ y $P = 0\text{ GPa}$. En la figura de estructura de bandas se observa una brecha de energía prohibida directa de $\sim 0,73\text{ eV}$ en el punto Γ . Este resultado se encuentra en muy buen acuerdo con el trabajo teórico reportado por Fang y Yi (0,7 eV) [22]. Al Comparar esta figura con la relación de dispersión presentada en la Figura 4.6.a del GaAs en el volumen, se observa una disminución significativa de la brecha de energía prohibida ($en \sim 0,4\text{ eV}$). Esta disminución se debe principalmente a la estructura atómica descrita por la relajación de la superficie, donde el átomo de As que se mueve hacia la parte superior enlaza sus tres orbitales 4p desapareados con sus tres átomos vecinos de Ga. El enlace suelto del As corresponde al orbital 4s, el cual da lugar a una banda de energía superficial en la parte superior de la banda de valencia del volumen, la cual se encuentra llena con dos electrones. Por otro lado, el orbital suelto $4p_z$ -Ga se encuentra en la parte superior de la brecha de energía prohibida del GaAs en el volumen, y se encuentra vacío [26]. Estos estados superficiales originan la disminución del gap de la superficie limpia (110)GaAs. El valor de la brecha de energía prohibida calculada mediante GGA, conserva la tendencia de subestimar el resultado experimental ($\sim 0,9 - 1,1\text{ eV}$) [115].

Con respecto a la densidad de estados parcial, en la figura 5.3 (derecha), se presentan tres regiones, la primera es una región profunda por debajo de $\sim 10,2$ eV, constituida principalmente por electrones 4s-As y una pequeña contribución de electrones 4p-Ga; ésta región muestra un ancho de aproximadamente 2 eV. La segunda región entre $\sim 6,5$ eV y el nivel de Fermi, está formada por electrones 4p-As y una menor contribución de los demás electrones. La tercera región localizada por encima del nivel de Fermi estaría constituida por electrones 4p-Ga y 4p-As, y una contribución pequeña de los demás electrones. Entre el máximo de la banda de valencia y el borde inferior de la banda de conducción se verifica la presencia de la brecha de energía prohibida observada en la relación de dispersión. Se observa que en el borde superior de la banda de valencia y el borde inferior de la banda de conducción se encuentran orbitales 4p-As y 4p-Ga, respectivamente, y por tanto son los electrones responsables de las transiciones entre bandas y de la conducción eléctrica del material. Entre la primera y la segunda región descrita anteriormente, aparece una brecha de energía prohibida intrabanda de $\sim 2,7$ eV, donde es más probable una transición electrónica por parte de los electrones de los orbitales 4s-As. La banda que se encuentra entre -6.5 eV y el nivel de Fermi presenta una hibridación entre los orbitales 4s-Ga y 4p-As en ~ 6 eV, los cuales se encuentran fuertemente localizados. Mientras que entre -3.5 eV y el nivel de Fermi se presenta una hibridación entre los orbitales 4p-As y 4p-Ga.

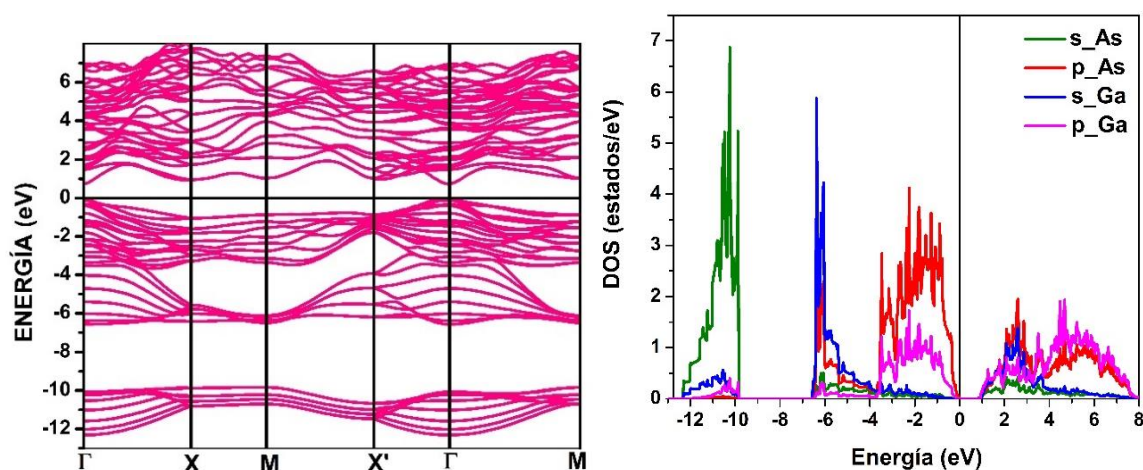


Figura 5. 3. Izquierda: Estructura de bandas de la superficie limpia relajada (110)GaAs calculada con GGA. Derecha: Densidad de estados total y parcial para los orbitales del As y Ga de la superficie relajada (110)GaAs calculada con GGA.

La función de localización electrónica (electron localization function, ELF), proporciona un método para el mapeo de la probabilidad de encontrar electrones apareados en sistemas multielectrónicos. En la Figura 5.4, se muestra la representación gráfica de ELF de la superficie limpia relajada (110)GaAs. En esta figura se observa la presencia de electrones localizados justo por encima del átomo de As de la superficie (As1). La presencia de estos

electrones confirma la no saturación de los enlaces y en consecuencia la minimización del número de coordinación con respecto al volumen.

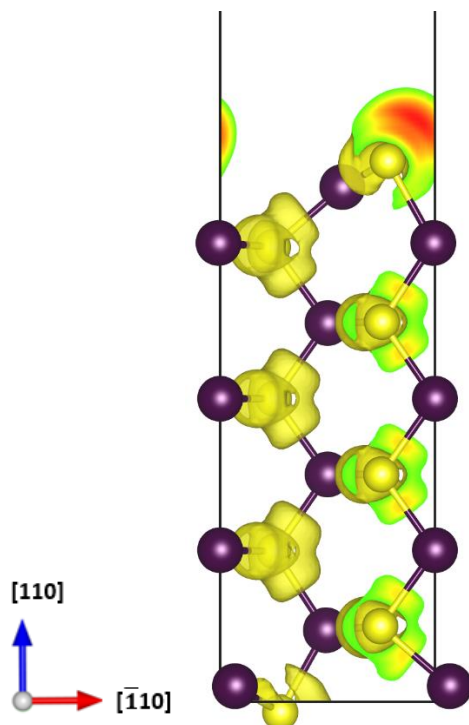


Figura 5. 4. Representación gráfica de la función de localización electrónica calculada para la superficie limpia relajada (110)GaAs mediante GGA.

5.2. Adsorción de carbono sobre la superficie (110)GaAs en la geometría 1x1

Para el análisis del proceso de adsorción de carbono en la superficie (110)GaAs-1x1, se consideraron diez sitios de adsorción diferentes. En la Figura 5.5 (a) y (b), se muestra la vista superior de la superficie junto con los sitios de las diferentes posiciones de carbono y la vista lateral de las distancias interplanares de las primeras capas, así como la distancia entre el adsorbato y la capa top de la terraza atómica. El sitio T_1 describe la posición en el que el adsorbato se encuentra en la capa superior (*top*) de la superficie con un solo vecino más cercano; los subíndices a, b y c corresponden a las posiciones directamente arriba de los átomos de As de la primera y segunda capa, y encima del átomo de Ga de la segunda capa de la superficie, respectivamente. T_3 es un sitio encima de la primera capa de Ga del sustrato donde el átomo adsorbido consigue tres próximos vecinos (dos átomos de As y uno de Ga). H_3 , es un sitio de triple coordinación en el cual cada átomo adsorbido está ligado a tres átomos de la superficie, dos de Ga y uno de As. Los sitios B_1 describen las posiciones en las que el adsorbato se encuentra justo encima de la mitad de los enlaces atómicos. En los tres sitios considerados a, b, c, el adsorbato presenta un vecino próximo.

Los sitios M_2 y M_3 corresponden a los puntos medios entre el par de As y Ga del hexágono formado por la bicapa Ga-As de la superficie y la tercera capa del sustrato.

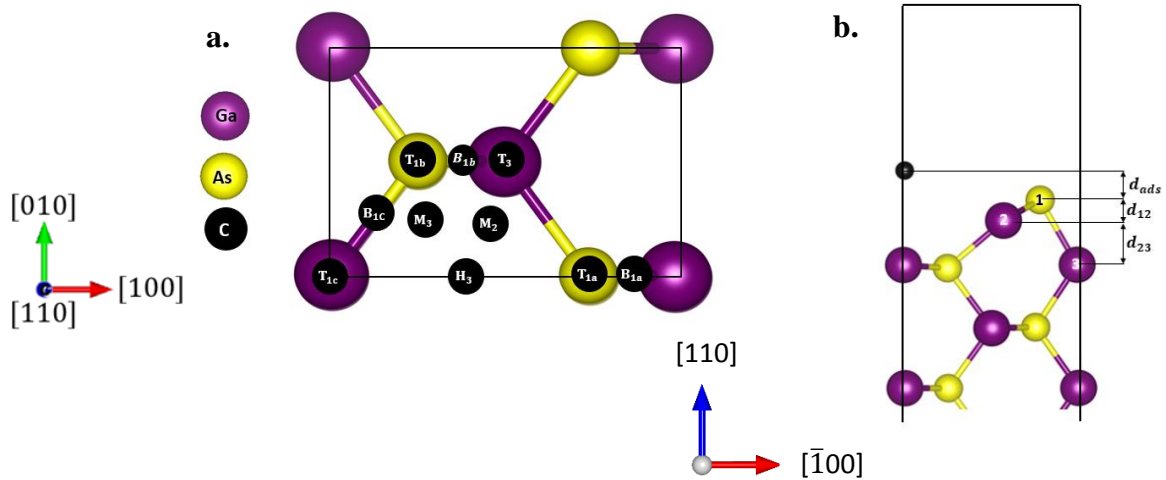


Figura 5. a. Vista superior de la estructura atómica de la última bicapa de la superficie (110)GaAs, mostrando los sitios de adsorción para diez modelos distintos. **b.** Vista lateral de las distancias interplanares de las tres primeras capas atómicas y la distancia entre el adsorbato con la capa top de la superficie relajada (110)GaAs.

Para determinar la configuración más estable, se calculó la estabilidad energética del sistema superficie-adsorbato para cada uno de los sitios considerados. Inicialmente se ubicó un átomo de carbono en cada uno de los sitios a una distancia de adsorción $d_{ads} = 1.5 \text{ \AA}$, y se halló la energía total del sistema bajo los criterios de convergencia especificados en la sección 3.4. Con estas energías, se calcula la energía de formación (E_{for}) de cada configuración propuesta, mediante la ecuación (2.33), y se comparan con el fin de definir el modelo más estable. Además, se calculó la energía de adsorción (E_{ads}) para cada modelo, y el valor más bajo correspondería al sitio de adsorción energéticamente más favorable. En la Figura 5.6, se muestran los resultados obtenidos de la E_{for} relativa para cada configuración. En esta gráfica se consideró la configuración más favorable energéticamente como el cero de la energía.

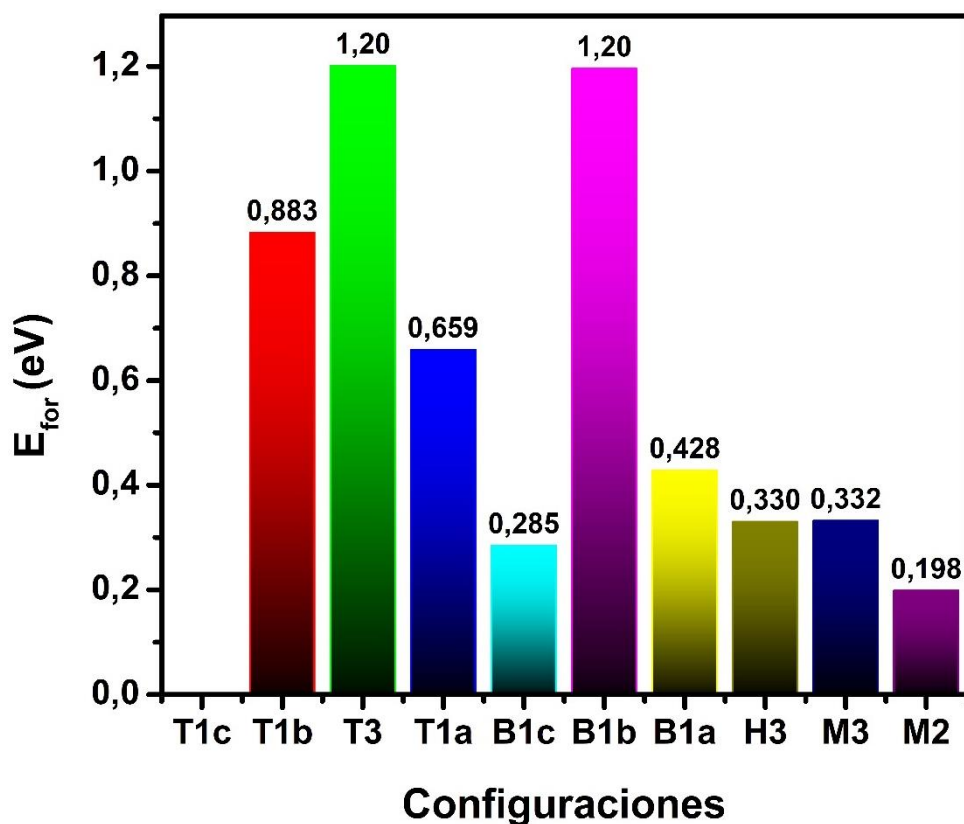


Figura 5. 6. Diagrama de las energías de formación para la adsorción de un átomo de carbono sobre la superficie (110)GaAs-1x1, relativas al sitio T_{1c} .

En las configuraciones T_{1c} y M_2 , el átomo de C adsorbido (C-ad) está ligado a dos átomos de Ga y a un átomo de As, después de la reconstrucción estructural. El átomo de C-ad prefiere el sitio T_{1c} con una energía de formación de 3,244 eV, lo que indica que esta reconstrucción es de tipo endotérmica, es decir, es necesario suministrar energía al sistema para formar la estructura. La diferencia de energías de formación entre los sitios T_{1c} y M_2 es ligeramente baja ($\sim 0,198$ eV). Sin embargo, la estabilidad preferente del C-ad en el sitio T_{1c} se debe principalmente a la repulsión electrostática que se presenta con el átomo de Ga de la primera capa, lo cual hace que este átomo salga y se ubique por encima del plano superior de la superficie, mientras que el C-ad se incorpora en ella. En la superficie, el átomo de C-ad forma un enlace con el As de la segunda capa y otro con el Ga de la tercera capa del sustrato. El análisis de la carga de Bader muestra que hay una transferencia electrónica de los átomos de As y Ga hacia el átomo C-ad. Esto se explica debido a la diferencia de electronegatividad de estos átomos (2,55; 2,18 y 1,81 para C, As y Ga, respectivamente). Dado que el C-ad presenta una mayor electronegatividad, atrae los electrones de los átomos de Ga y As, formando dos enlaces: uno covalente polar y otro covalente no polar con los átomos de Ga y As, respectivamente. Al ubicar el átomo C-ad en el sitio T_3 se encontró una energía de 4,444 eV, más alta que la obtenida en el sitio T_{1c} (3,244). Estos resultados indican que la migración del C-ad sobre el átomo de Ga en posición top es energéticamente desfavorable.

La tabla 5.3, muestra los valores de las longitudes de enlace junto con las energías de formación (E_{for}) y adsorción (E_{ads}) en cada uno de los sitios considerados en la Figura 5.5.a. Las notaciones $d_{\text{Ga-C}}$ y $d_{\text{As-C}}$, representan las distancias entre la impureza de C-ad y los átomos de Ga y As de la última bicapa de la superficie en estudio, respectivamente. La d_{ads} , muestra la distancia entre el C-ad y la capa superior de la superficie. Por su parte, las d_{12} y d_{23} hace referencia a las distancias entre las capas 1-2 y 2-3, respectivamente. $d_{\text{As1-Ga2}}$ representa la longitud de enlace entre el átomo de As de la primera capa y el átomo de Ga de la segunda capa. Mientras que, $d_{\text{As1-Ga3}}$ es la distancia de enlace entre el As de la primera capa y el átomo de Ga de la tercera capa.

Tabla 5. 2. Parámetros estructurales d_{ads} , d_{12} y d_{23} mostradas en la Figura 5.5.b. Longitudes de enlace $d_{\text{As-C}}$, $d_{\text{As1-Ga2}}$ y $d_{\text{As1-Ga3}}$. Energía total y energía de formación de las reconstrucciones en los sitios considerados y de la superficie limpia (110)GaAs relajada. En negrita se enfatiza el sitio que presentó la menor energía de formación

	$d_{\text{Ga-C}}$ (Å)	$d_{\text{As-C}}$ (Å)	d_{ads} (Å)	d_{12} (Å)	d_{23} (Å)	$d_{\text{As1-Ga2}}$ (Å)	$d_{\text{As1-Ga3}}$ (Å)	E_{for} (eV)	E_{ads} (eV)
Limpia	-----	-----	-----	0,697	1,496	2,451	2,510	-3,975	-----
T_{1c}	2,044	1,742	-1,009	-0,901	2,463	3,475	3,280	3,244	-4,598
T_{1b}	2,047	-----	-0,466	0,248	2,281	3,726	2,535	4,127	-3,716
T₃	1,870	2,199	0,520	0,635	2,002	3,034	2,496	4,444	-3,398
T_{1a}	2,223	1,829	0,021	-0,108	2,573	3,417	2,688	3,903	-3,939
B_{1c}	2,404	1,758	-0,611	-0,380	2,579	3,407	3,277	3,529	-4,313
B_{1b}	1,887	2,093	0,491	0,352	2,049	2,825	2,472	4,439	-3,403
B_{1a}	2,423	1,742	-0,398	-0,219	2,558	3,398	3,164	3,672	-4,170
H₃	2,152	1,845	-0,029	0,181	2,281	3,277	2,560	3,574	-4,269
M₃	2,148	1,846	-0,025	0,190	2,280	3,260	2,560	3,576	-4,266
M₂	2,132	1,848	0,387	0,016	2,178	2,555	3,989	3,442	-4,399

En esta tabla se puede observar que para todas las posiciones del C-ad las longitudes de enlace $d_{\text{Ga-C}}$ y $d_{\text{As-C}}$ varían entre $\sim 1,7$ y $2,4$ Å. Estos resultados fueron comparados con las longitudes de enlace ($d_{\text{As-C}} = 2.057$ Å y $d_{\text{Ga-C}} = 2.170$ Å) calculadas para los compuestos As_4C_3 y Ga_4C_3 con estructuras cubica y triclínica, respectivamente. Se observa una relativa cercanía.

La distancia entre el adsorbato y la capa top de la superficie (d_{ads}), muestra una disminución significativa con respecto a la distancia inicial antes de la relajación (1.5 Å). Los valores negativos en este parámetro evidencian la tendencia del C-ad a incorporarse en la superficie (110)GaAs. El sitio de mayor favorabilidad energética presenta el valor mínimo de la distancia d_{ads} , lo cual indica la tendencia de incorporación del C-ad en la superficie. Por otra parte, la distancia interplanar d_{12} de todas las reconstrucciones obtenidas, tiende a minimizar el ángulo de nucleación observado en la superficie limpia (Ver Figura 5.1), debido a

la influencia del C-ad. Para algunas reconstrucciones, se observa un valor negativo de d_{12} , lo que indica que además de haber disminuido el buckling con respecto a la superficie limpia, hay un intercambio en el movimiento de los átomos de la capa superior de la superficie. Es decir, los átomos de Ga se mueven hacia fuera de la superficie, mientras que los As se mueven hacia el interior, en contraste con la superficie limpia, la cual termina en átomos de As. Para el modelo T_{1c} , que es el sitio energéticamente más favorable, se obtuvo un valor de $-0,901 \text{ \AA}$ para d_{12} , con el comportamiento descrito anteriormente.

Por otro lado, la distancia interplanar d_{23} presenta un aumento significativo con respecto a la superficie limpia para todas las reconstrucciones. Este fenómeno es consecuente con el comportamiento observado para d_{12} , ya que el átomo de Ga de la capa top de la superficie muestra un desplazamiento hacia la parte superior de ésta, aumentando así su distancia con respecto al tercer plano del sustrato.

La distancia $d_{As1-Ga2}$ muestra la tendencia de aumentar con respecto a la obtenida en la superficie limpia en todas las reconstrucciones. Este comportamiento es debido a que los átomos As1 y Ga1, los cuales conforman la capa superior de la superficie, poseen una mayor movilidad debido a su menor número de coordinación, con respecto a los demás átomos que se encuentran ligados al volumen. Al introducir la impureza de C-ad, y como consecuencia de la relajación, los átomos de Ga y As de la superficie se reconstruyen de manera tal que aumenta su número de coordinación y, por lo tanto, se obtiene un aumento de la distancia entre estos dos átomos. Para el caso de la distancia $d_{As1-Ga3}$, se observa un comportamiento diferente al anterior. En la mayoría de las reconstrucciones, $d_{As1-Ga3}$ aumenta en comparación con la calculada en la superficie limpia relajada, salvo para las reconstrucciones de los sitios T_3 y B_{1b} , las cuales son las menos favorables energéticamente. El aumento o disminución obtenida en el cálculo de esta distancia interatómica es mínimo con respecto al resultado de la superficie limpia para la mayoría de las reconstrucciones. Esta pequeña variación se debe a la poca movilidad del átomo de Ga de la tercera capa, ya que se encuentra más ligado a las capas fijas de la superficie. Esta baja movilidad hace que el Ga3 varíe ligeramente su posición con respecto al átomo As1, salvo en algunos sitios, tales como T_{1c} , B_{1c} , B_{1b} y M_2 en los cuales el aumento de esta distancia es más significativo. Este comportamiento puede atribuirse a la movilidad del As1 hacia la parte superior de la superficie, aumentando consecuentemente la distancia $d_{As1-Ga3}$.

Por otro lado, se realizaron estudios de adsorción de una monocapa (MC) de carbono sobre la superficie (110)GaAs, en los cuales se consideraron cuatro modelos diferentes, usados en el estudio realizado por Schmidt *et al*, [53]. El primer modelo propuesto, llamado estructura epitaxial de capa continua (Epitaxial Continued Layer Structure, ECLS), asume que los átomos de C-ad forman la siguiente capa de la superficie (110)GaAs sin relajar, como se muestra en la Figura 5.7.a. El siguiente modelo corresponde a la estructura epitaxial sobre la superficie, conocido como EOTS (epitaxial on top structure). Esta configuración consiste en suponer que los átomos de C-ad se sitúan continuando las cadenas de zig-zag de la

superficie (110)GaAs limpia sin relajar, tal como se muestra en la Figura 5.7.b. El tercer modelo, es una configuración de dímero, en la cual los dímeros de C-ad son orientados en la dirección [001] encima de los átomos de Ga de la primera y última capa del slab, tal como se muestra en la Figura 5.7.c. Por último, se utilizó el modelo de estructura epitaxial de cadena superpuesta, llamado también EOCS (epitaxial overlapping chain structure). En este modelo, las cadenas de C-ad se desplazan en la dirección [100] para superponerse lateralmente con las cadenas de sustrato adyacentes (ver Figura 5.7.d).

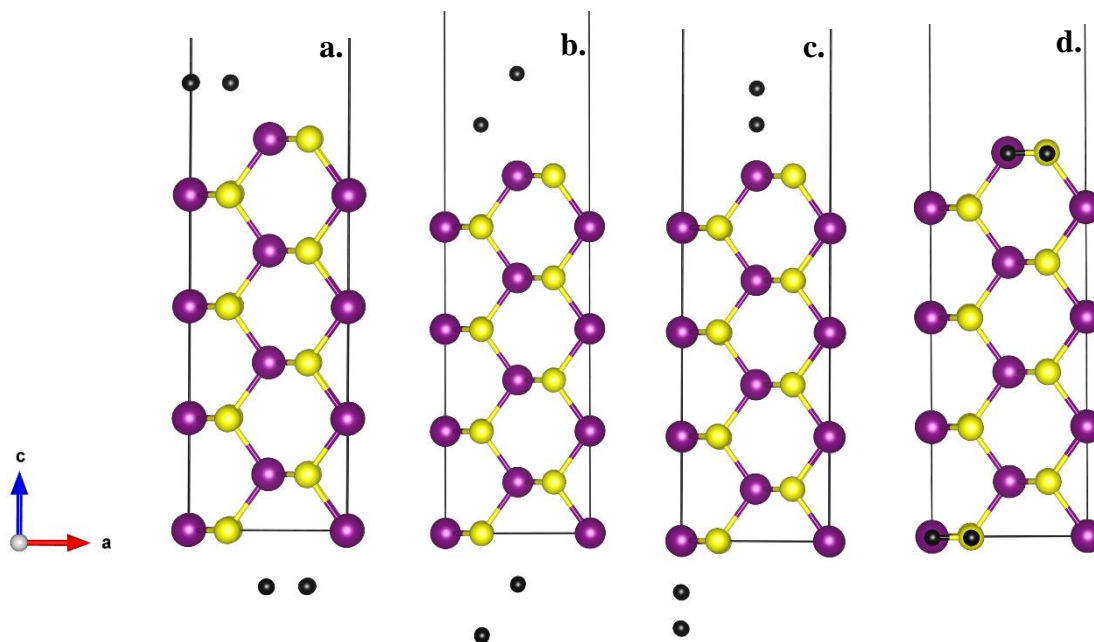


Figura 5. 7. Estructura esquemática de la vista lateral para los cuatro modelos de adsorción de carbono en la superficie (110)GaAs-1x1 sin relajar con una monocapa de C. **a.** estructura epitaxial de capa continua (ECLS) **b.** estructura epitaxial sobre la parte superior de la superficie (EOTS) **c.** Modelo dímero **d.** estructura epitaxial de cadena superpuesta (EOCS).

Con el fin de definir el modelo más estable energéticamente, se realizaron cálculos de energía total, y luego se obtuvo la energía de formación mediante la ecuación (2.34), bajo las condiciones de cálculo de la sección 3.4. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.8, donde se observa que el modelo EOTS es la reconstrucción más favorable energéticamente con energía de formación de 12,426 eV. La reconstrucción obtenida con el modelo ECLS, presenta la mayor energía de formación (16,554 eV), indicando que es el modelo menos favorable energéticamente.

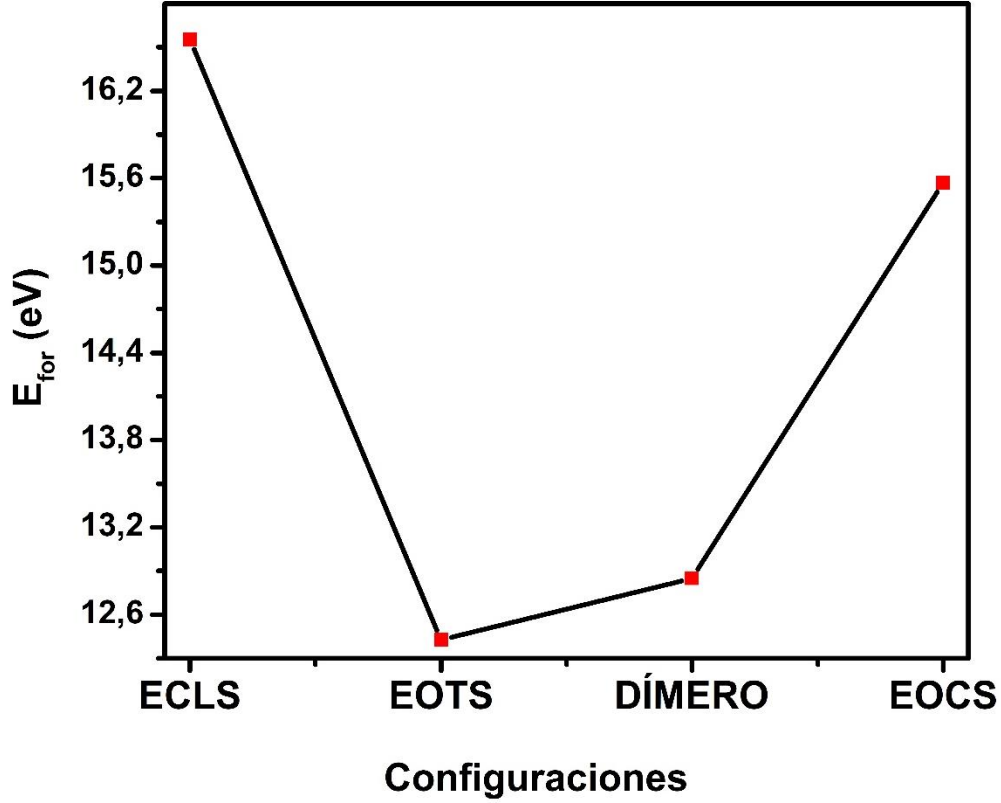


Figura 5. 8. E_{for} de los modelos propuestos para el estudio del proceso de adsorción de 1-MC de carbono en la superficie (110)GaAs.

Con el fin de estudiar la estabilidad termodinámica de la adsorción de carbono en la superficie (110)GaAs, se realizó un diagrama de fase con todos los modelos descritos anteriormente. Para ello, se calcularon las energías de formación relativas como una función del potencial químico del As, que varía entre un límite inferior ($\mu_{As} - \mu_{As(vol)} = -\Delta H_f$) y un límite superior ($\mu_{As} - \mu_{As(vol)} = 0$). Para obtener el calor de formación de GaAs ($-0,704$ eV), se calculó la energía por átomo de As sólido en un volumen trigonal, la energía por par atómico del GaAs en un volumen cúbico en fase Zinc-blenda y la energía por átomo de Ga sólido en un volumen ortorrómbico. Se ha tomado como cero de la energía la E_{for} de la superficie limpia relajada (110)GaAs en función del potencial químico del As. Para realizar el cálculo de esta E_{for} en función de μ_{As} , se combinan las ecuaciones (2.27) y (2.33) para obtener la ecuación:

$$E_{for}(\mu_{As}) = E_{total}^{sistema} - n_{Ga}\mu_{GaAs}^{vol} + (n_{Ga} - n_{As})\mu_{As}^{vol} + (n_{Ga} - n_{As})(\mu_{As} - \mu_{As}^{vol}). \quad (5.1)$$

Donde $E_{total}^{sistema}$ es la energía total de la superficie limpia (110)GaAs, n_{Ga} y n_{As} representan el número de átomos Ga y As en la terraza, respectivamente. μ_{GaAs}^{vol} es el potencial químico del GaAs en el volumen y μ_{As}^{vol} es el potencial químico del As en el volumen. Los perfiles

de las energías de formación relativa calculadas en función del potencial químico de As para las estructuras analizadas se muestran en la Figura 5.9.

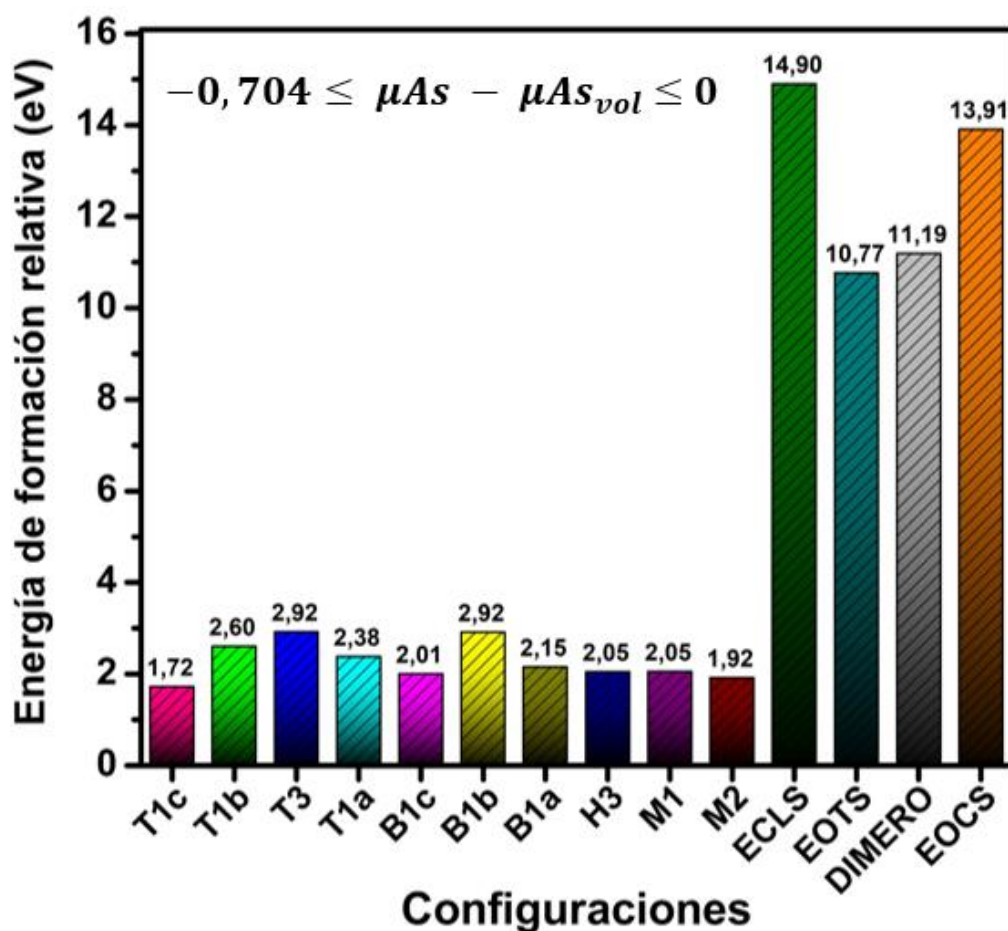


Figura 5. 9. Energías de formación relativas en función del potencial químico del As para todas las reconstrucciones obtenidas en el proceso de adsorción de carbono en la superficie (110)GaAs. (La notación es introducida en la sección 5.4 y 5.6)

En la Figura 5.9, se puede observar que el proceso de adsorción de C-ad en la superficie (110)GaAs-1x1 no depende de las condiciones de enriquecimiento atómico. Para la adsorción de 1-MC de C se prefiere el modelo EOTS sobre ECLS, DÍMERO y EOCS, por alrededor de 4,128 eV, 0,424 eV y 3,141 eV, respectivamente. Por lo tanto, este resultado verifica el comportamiento mostrado en la Figura 5.8 para cada uno de estos modelos estudiados.

Con respecto al proceso de adsorción de un átomo de C-ad, se observa que el sitio T1c es la reconstrucción más favorable energéticamente en comparación con los nueve sitios de C-ad mencionados anteriormente, en toda la región permitida del potencial químico. En la Figura 5.10 se muestra un esquema de la configuración obtenida para la adsorción del átomo de C-

ad en el sitio T_{1c} . Después de la relajación, por efecto de los enlaces formados entre el átomo de C-ad y dos átomos de Ga y uno de As, se presenta una reconstrucción de los parámetros estructurales de la superficie en estudio.

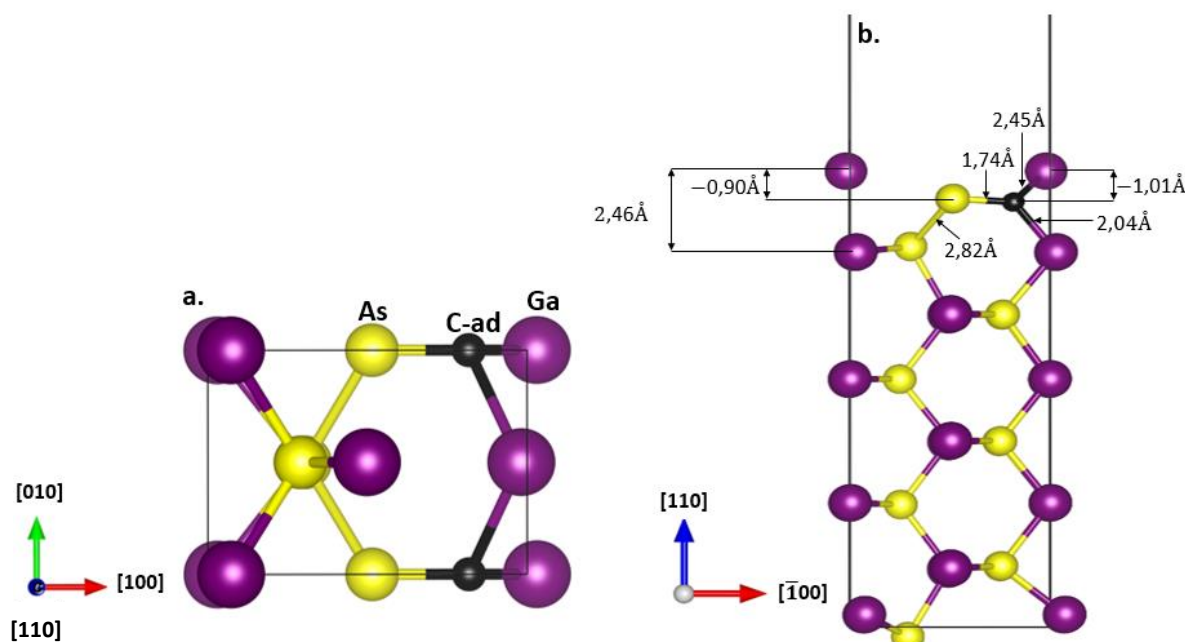


Figura 5. 10. Estructura esquemática calculada de la superficie (110)GaAs en la geometría 1x1 para el modelo T_{1c} . **a.** Vista superior **b.** Vista lateral.

En esta reconstrucción, el átomo de C-ad, forma 3 enlaces, dos de ellos con átomos de Ga de la primera y tercera capa, y uno con el átomo de As de la segunda capa de la superficie. Cuyas distancias de enlace son 2,45 Å y 2,04 Å, para los enlaces con los átomos de Ga respectivamente, y 2,57 Å con el átomo de As. Lo que indica una desviación de $\sim 3, 10$ y 10% para los enlaces Ga1-C, Ga3-C y As2-C, respectivamente, en comparación con los compuestos Ga_4C_3 y As_4C_3 en el volumen.

Con el fin de analizar el efecto de la interacción del C-ad en el sitio T_{1c} sobre la estructura electrónica, se calculó la estructura de bandas y la DOS total y parcial de los orbitales s y p de los átomos de As, Ga y C a 0 GPa y 0 K. Las cuales se presentan en las Figuras 5.10 y 5.11, respectivamente. En la estructura de bandas, el nivel de Fermi se encontró en -0.306 eV y -0.633 eV para la reconstrucción T_{1c} y la superficie limpia (110)GaAs, respectivamente, lo que indica un corrimiento de 0.247 eV en el nivel de Fermi cuando es adsorbido el átomo C-ad en sitio T_{1c} .

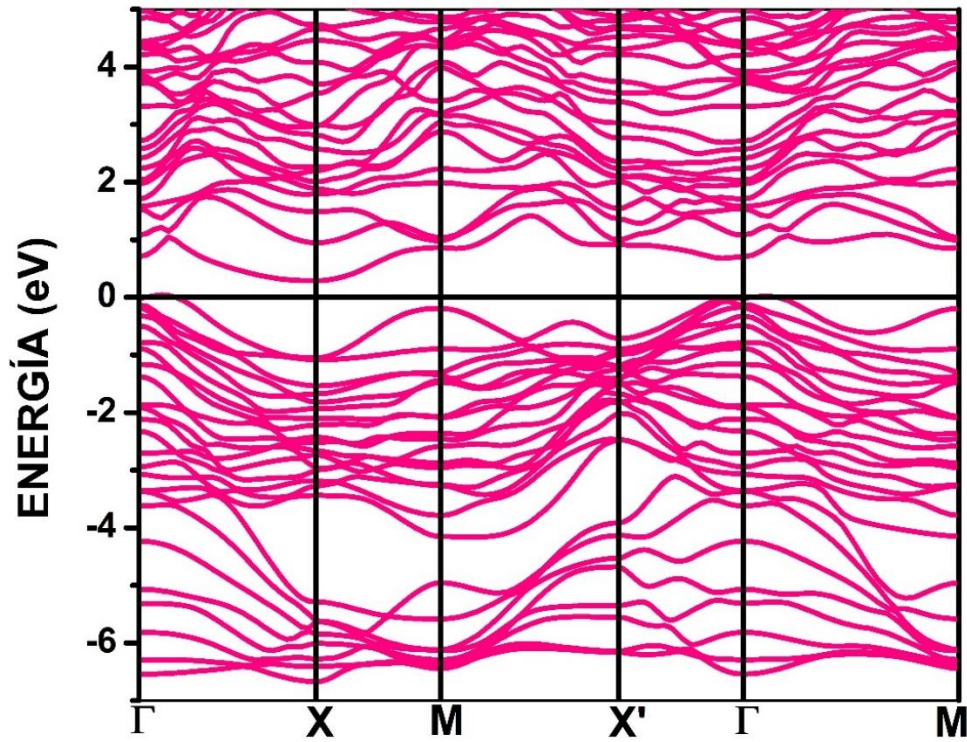


Figura 5. 11. Estructura de bandas del modelo T_{1c} en condiciones de mínima energía a lo largo de algunos camino de alta simetría en la primera zona de Brillouin, calculados con la aproximación GGA-PBE a 0 GPa y 0K. El cero en la energía se ha colocado en el nivel de Fermi.

La estructura de bandas mostrada en la Figura 5.11, muestra un estado de defecto localizado parcialmente por encima de la banda de valencia cerca al nivel de Fermi en el punto Γ . Esta banda es producida por la presencia del C-ad en la superficie, el cual busca saturar los enlaces sueltos de la superficie limpia. En consecuencia, permite que algunos estados se localicen por encima del nivel de Fermi. En el mínimo de la banda de conducción (MBC) se observa un desdoblamiento de las bandas con respecto a la superficie limpia del (110)GaAs, lo que origina un estado mínimo en el punto X. El anterior comportamiento es propio de un carácter semimetálico. Se observa una brecha de energía prohibida indirecta de $\Gamma - X$, con un valor de 0,09 eV.

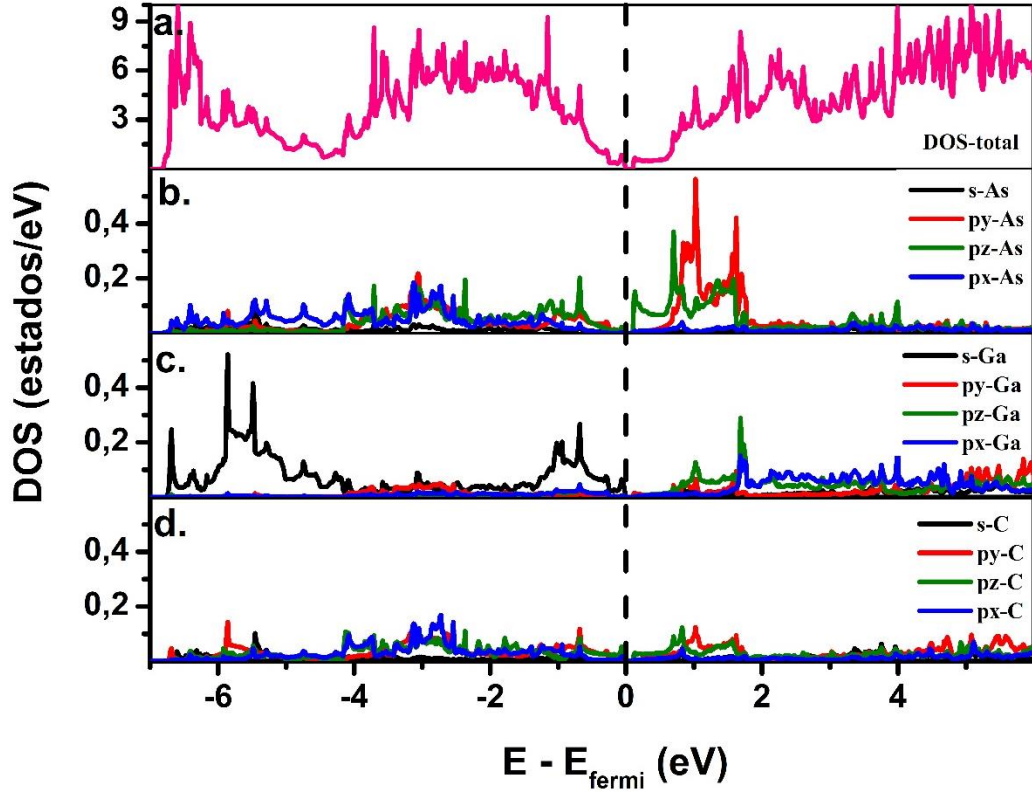


Figura 5. 12. Densidad de estados (DOS) de la reconstrucción más favorable energéticamente para la adsorción del átomo C-ad en el sitio T_{1c} , calculada con la aproximación GGA a 0 K y 0 GPa. (a) DOS total, (b) DOS parcial por orbitales del átomo de As, (c) DOS parcial por orbitales del átomo de Ga, y (d) DOS parcial por orbitales del átomo de C en la superficie. El cero en la energía se ha colocado en el nivel de Fermi.

Por otro lado, en la DOS total y parcial de la Figura 5.12, en el borde de la BV cerca al nivel de Fermi se distinguen estados localizados, correspondientes a los orbitales de los electrones $4p_z$ -As, $4s$ -Ga y $2p_z$ -C. En la región profunda de la BV se distinguen estados entre -6 y -4 eV formados principalmente por los electrones $4s$ -Ga, (ver Figura 5.12.c). En la ventana de energía comprendida entre -1 eV y el nivel de Fermi se presenta una mayor contribución de los orbitales $4s$ -Ga y $4p_z$ -As, con una menor contribución de los orbitales $4p_y$ -As y $2p_y$ -C. Estas contribuciones constituyen el nivel de defecto encima de la BV de la superficie limpia observado en la Figura 5.11. Además, es posible observar la brecha de energía prohibida entre el nivel de Fermi y el borde inferior de la BC, en concordancia con lo descrito en la Figura 5.11.

5.3. Incorporación de carbono en la superficie (110)GaAs en la geometría 1x1

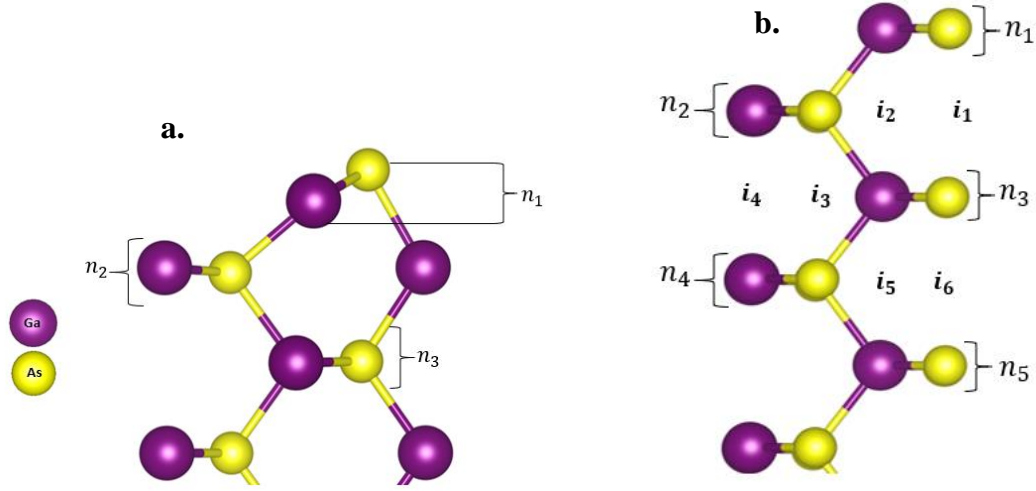


Figura 5. 13. Representación esquemática de las configuraciones **a.** sustitucionales en la superficie limpia relajada (110)GaAs **b.** intersticiales en la superficie limpia sin relajar (110)GaAs, para el estudio del proceso de incorporación de carbono.

Con el fin de estudiar el proceso de incorporación de C en la superficie (110)GaAs, se escogieron varias configuraciones con distintas cantidades de átomos de C en sitios sustitucionales de Ga y As, y rotuladas como X-($n_1/n_2/n_3$). Donde X es el átomo de la superficie limpia relajada sustituido, mientras que n_1 , n_2 , y n_3 representan el número de átomos de C que sustituyen los átomos en la primera, segunda y tercera capa, respectivamente. Comenzando desde la capa superior de la superficie, como se muestra en la Figura 5.13.a. Por ejemplo, As-(1/0/0) representa la configuración en la que un átomo de As es sustituido por un átomo de C en la primera capa superficial (n_1). Es importante enfatizar que en la superficie (110)GaAs-1x1 relajada, la primera capa son planos monoatómicos con un átomo de As y Ga, respectivamente. Mientras que, la tercera y cuarta capa de la superficie (110)GaAs-1x1 están constituidas por dos átomos, un par binario Ga-As en cada una.

Además, se consideraron incorporaciones intersticiales, las cuales se propusieron a partir de la superficie (110)GaAs limpia sin relajar. Para ello, se tuvieron en cuenta las 5 primeras capas denotadas por n_1 , n_2 , n_3 , n_4 y n_5 , como se observa en la Figura 5.13.b. El modelo i_1 hace referencia a la incorporación de un átomo de C en el intersticio entre el átomo de As de la capa n_1 y el átomo de As de la capa n_3 . El modelo i_2 , indica la incorporación intersticial de C, entre los átomos de Ga de la capa n_1 y n_3 . Las configuraciones i_3 e i_6 representan las incorporaciones intersticiales de C que se encuentran entre los átomos de As de las capas $n_2 - n_4$ y $n_3 - n_5$, respectivamente; mientras que los modelos i_4 y i_5 se encuentran ubicados entre los átomos de Ga de estas mismas capas atómicas (ver Figura 5.13.b).

En la Figura 5.14, se muestra la vista lateral de la terraza atómica de la superficie (110)GaAs-1x1 con las configuraciones de sustitución de átomos de As y Ga por impurezas de C.

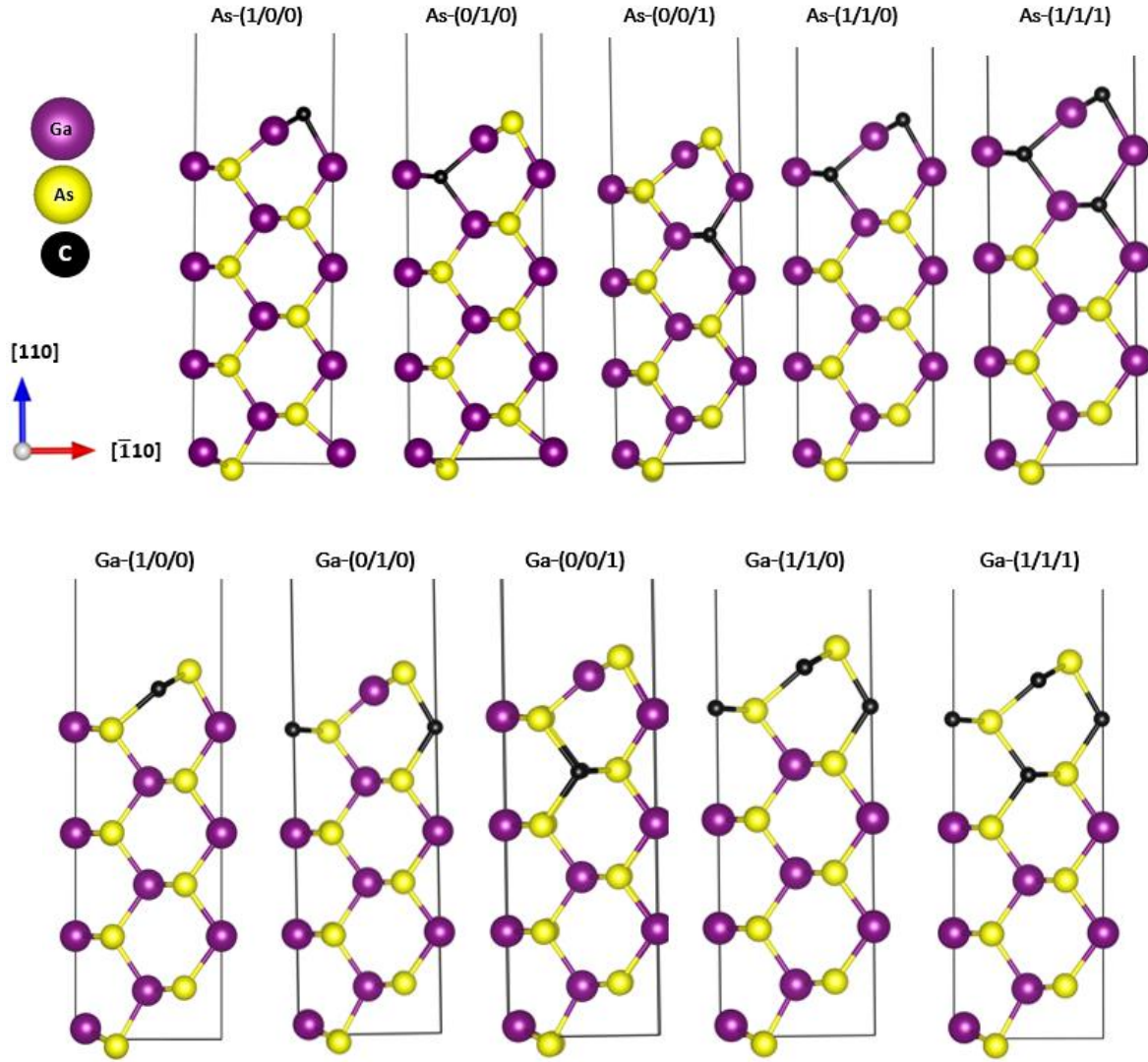


Figura 5. 14. Vista lateral de la terraza atómica de la superficie (110)GaAs en la geometría 1x1 con átomos de C sustituyendo As y Ga.

Para determinar la configuración más estable en el proceso de incorporación, se calcularon las E_{for} de cada configuración con la ecuación (2.28) bajo las condiciones de cálculo descritas en la sección 3.4. En la Figura 5.15, se presentan los valores obtenidos de E_{for} para cada reconstrucción. En el gráfico de estos resultados se consideró la configuración más estable energéticamente como el cero en la energía.

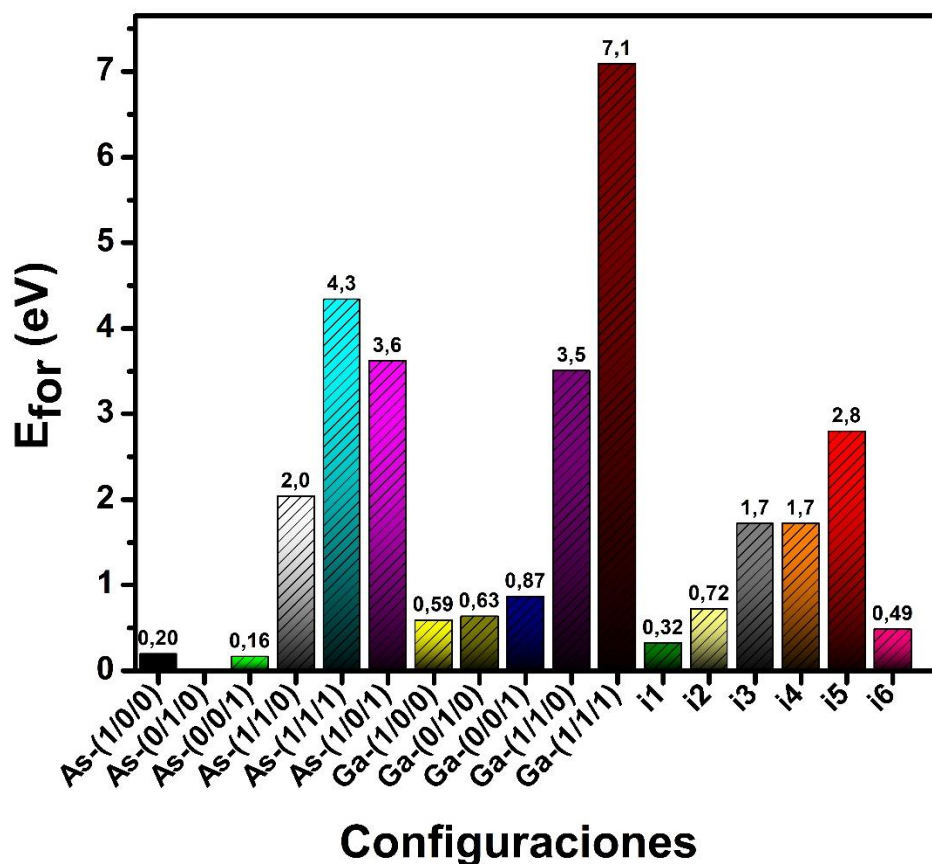


Figura 5. 15. E_{for} de las configuraciones consideradas para la incorporación de carbono en la superficie (110)GaAs relativas al sitio As-(0/1/0). La notación es la indicada en la Figura 5.12.a y 5.12.b.

La Figura 5.15, indica que la reconstrucción más favorable energéticamente se presenta cuando la impureza de C sustituye un átomo de As en la segunda capa atómica, As-(0/1/0), con una $E_{for} = 3.149 \text{ eV}$. Seguida por las reconstrucciones As-(0/0/1) y As-(1/0/0) con una diferencia energética de $\sim 0.2 \text{ eV}$ con respecto a As-(0/1/0). Las sustituciones de dos y tres átomos de As son desfavorables energéticamente (As-(1/1/0), As-(1/0/1) y As-(1/1/1)). El hecho que el carbono prefiere sustituirse en la segunda capa de la superficie y no en la primera, podría deberse principalmente a la tetravalencia del átomo de carbono, es decir, cuando el carbono presenta una hibridación sp^3 , este se estabiliza formando cuatro enlaces con sus orbitales atómicos híbridos. Sin embargo, al sustituir el átomo de As de la primera capa, el carbono presentaría una hibridación sp^2 con un enlace suelto lleno, y disminuye su número de coordinación. Para las sustituciones de un átomo de carbono por un átomo de Ga, se obtuvieron de manera general energías de formación mayores con respecto a las sustituciones por As. La configuración Ga-(1/1/1) obtuvo una energía de formación 7,1 eV más alta en comparación con la de As-(0/1/0), siendo así la más desfavorable energéticamente para el proceso de incorporación de carbono. Este comportamiento se basa en la estructura tetrahedralmente coordinada del GaAs, donde se asignan dos electrones a cada enlace químico formado. Si se desea conocer la contribución electrónica de los átomos

de Ga y de As para cada enlace químico, se hace uso de la regla del conteo de electrones. Según esta regla, cada elemento del grupo III (Ga) realiza un aporte de $\frac{3}{4} e^-$ al enlace químico, mientras que el átomo del grupo V (As) contribuye con $\frac{5}{4} e^-$ al enlace tetrahedral. Por lo tanto, se infiere que el átomo de C incorporado realizará una contribución de $\frac{4}{4} e^-$ ($1 e^-$) para cada enlace químico formado. De esta manera es posible analizar que, si el C se ubica en los sitios de Ga con cuatro As como próximos vecinos, habrá una contribución electrónica total de $\frac{9}{4} e^-$ lo que equivale a más de $2 e^-$ ($2,25 e^-$) por enlace atómico. Sin embargo, cuando se sustituye el átomo de As por un átomo de C, sus cuatro próximos vecinos son los átomos de Ga, y las contribuciones electrónicas de Ga y C suman un total de $\frac{7}{4} e^-$. Este resultado equivale a un número menor de $2 e^-$ por enlace atómico ($1,75 e^-$), lo cual indica que la probabilidad que haya una mayor estabilidad en el enlace atómico se presenta justo cuando se incorpora el átomo de C en los sitios correspondientes al átomo de As.

Además, se evaluaron las incorporaciones intersticiales, donde se obtuvo una energía de formación menor para la configuración i_1 , es decir, aquella donde se incorporó el átomo de carbono entre los dos átomos de As de las capas n_1 y n_3 . Esta configuración tiene una energía de formación $0,32 \text{ eV}$ más alta que As-(0/1/0). Lo anterior indica que el átomo de C prefiere sustituir un átomo de As en la superficie (110)GaAs-1x1 en vez de ubicarse en las posiciones de los átomos de Ga o en un sitio intersticial.

Por otra parte, se realizó un estudio de la incorporación de una monocapa de carbono en la superficie (110)GaAs relajada, tal como lo muestra la Figura 5.16. Los modelos usados corresponden a los descritos en la sección 5.2, denotados como I-EOTS y I-ECLS, respectivamente. La letra I denota que los modelos son propuestos para el estudio del proceso de incorporación. Para el estudio de la incorporación de 1-MC de carbono en la superficie (110)GaAs se realizaron cálculos de E_{for} , mediante la ecuación (2.33) para las configuraciones consideradas.

La Figura 5.17, muestra que el modelo I-EOTS, es la configuración más favorable energéticamente para el proceso de incorporación de 1-MC de carbono, con una E_{for} de $6,4 \text{ eV}$ menor que la configuración I-ECLS.

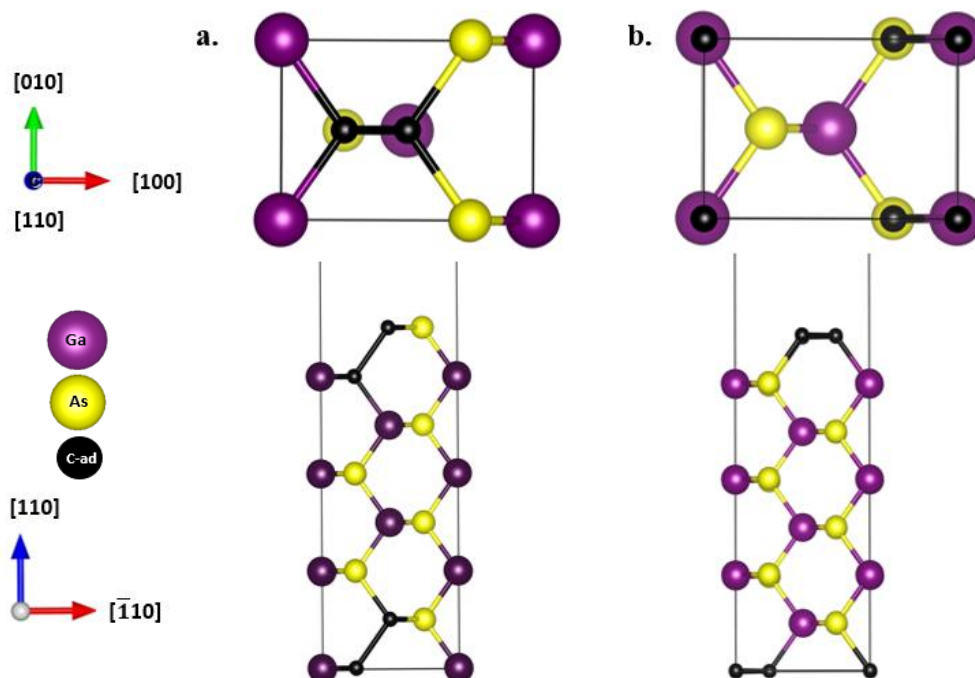


Figura 5.16. Vista superior y lateral para los dos modelos de incorporación de 1-MC de carbono en la superficie (110)GaAs-1x1 sin relajar **a.** estructura epitaxial sobre el top de la superficie (I-EOTS) **b.** estructura epitaxial de capa continua (I-ECLS).

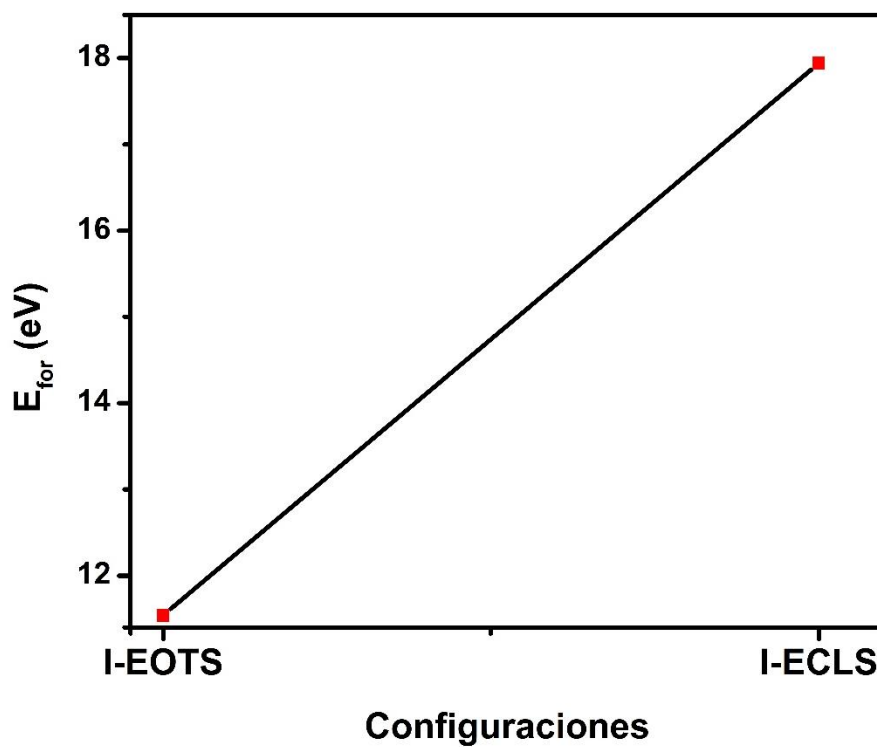


Figura 5. 17. Diagrama de energías de formacion para 1-MC de C incorporada en la superficie (110)GaAs-1x1, en las configuraciones indicadas en la Figura 5.16.

Con el fin de comparar todos los modelos considerados para incorporación de carbono en la superficie (110)GaAs-1x1, se calcularon las energías de formación en función del potencial químico del As, variando entre el límite inferior ($\mu_{As} - \mu_{As(vol)} = -\Delta H_f$) y superior ($\mu_{As} - \mu_{As(vol)} = 0$). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.4, donde se observa que, en condiciones ricas en Ga, el modelo más favorable energéticamente es As-(0/1/0). Las configuraciones en las cuales se realizaron incorporaciones intersticiales son independientes del potencial químico del As en todo el rango permitido. Además, se encontró que las configuraciones correspondientes a la incorporación de 1-MC de C (I-ECLS y I-EOTS) son desfavorables energéticamente en todas las condiciones de enriquecimiento atómico, así como la configuración Ga-(1/1/1).

Tabla 5. 3. Energías de formación de las configuraciones propuestas para el estudio del proceso de incorporación de C, en función del potencial químico del As ($\Delta\mu_{As}$). Evaluados en los límites: $-\Delta H_f \leq \mu_{As} - \mu_{As(vol)} \leq 0$.

Configuraciones	Condiciones	
	$(\mu_{As} - \mu_{As(vol)} = 0 \text{ eV})$ $(\mu_{As} - \mu_{As(vol)} = -0,704 \text{ eV})$	
	Rico As	Rico Ga
As-(1/0/0)	3,346	2,639
As-(0/1/0)	3,149	2,442
As-(0/0/1)	3,310	2,603
As-(1/1/0)	5,183	3,769
As-(1/1/1)	7,483	5,362
Ga-(1/0/0)	3,033	3,740
Ga-(0/1/0)	3,077	3,784
Ga-(0/0/1)	3,311	4,018
Ga-(1/1/0)	5,246	6,650
Ga-(1/1/1)	8,124	10,245
I_1	3,333	3,333
I_2	3,733	3,733
I_3	4,732	4,732
I_4	4,732	4,732
I_5	5,809	5,809
I_6	3,500	3,500
I-EOTS	9,510	7,943
I-ECLS	16,000	14,343

Para analizar el comportamiento de los modelos más favorables energéticamente en condiciones ricas en As (pobres en Ga) y ricas en Ga (pobres en As), se realizó un diagrama de fase para las incorporaciones de C con E_{for} más bajas, en el rango permitido del potencial. La Figura 5.18 representa los modelos de menor energía.

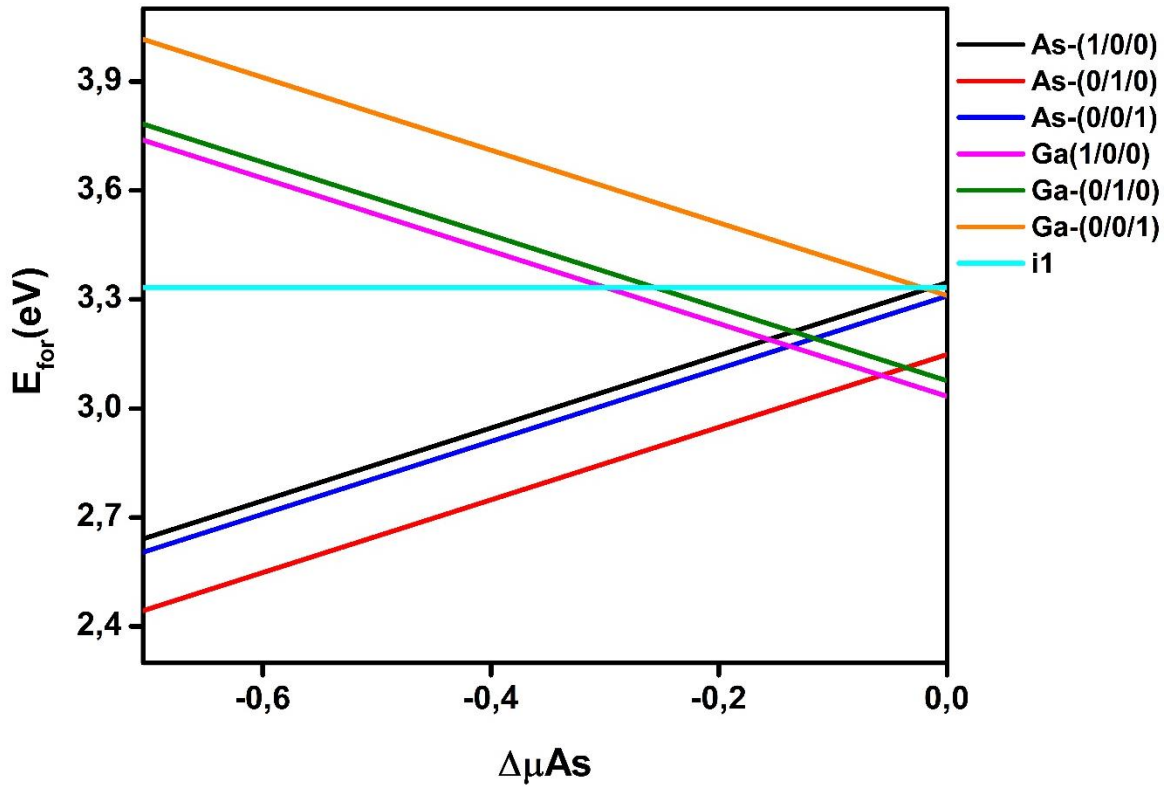


Figura 5. 18. Energías de formación relativas en función al potencial químico relativo del As ($\mu_{As} - \mu_{As(vol)}$) para varias configuraciones de incorporación de carbono en la superficie (110)GaAs-1x1.

En la Figura 5.18, se observa que la configuración As-(0/1/0) es la estructura más estable de todos los modelos analizados en casi toda la región del potencial químico. La configuración Ga-(1/0/0) no es estable bajo condiciones ricas en Ga (pobres en As), sin embargo, es estable bajo condiciones ricas en As (pobres en Ga). Esta configuración es más estable energéticamente que el modelo As-(0/1/0) en condiciones ricas en As en el intervalo $\sim -0,05$ a 0 eV. No obstante, la configuración As-(0/1/0) continúa siendo más favorable en un rango mucho más amplio (-0,7 a -0,1 eV) en condiciones pobres en As (ricas en Ga).

Por otra parte, en la Figura 5.19.a y b, se ilustra el esquema de la reconstrucción obtenida para la incorporación más favorable, es decir, As-(0/1/0).

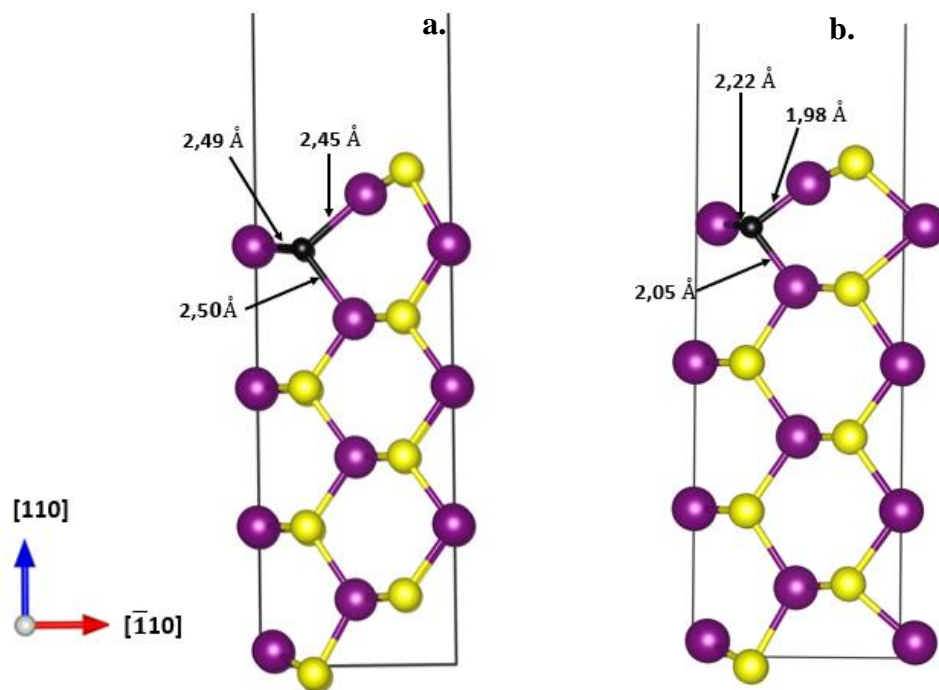


Figura 5. 19. Reconstrucción obtenida para la incorporación más favorable, es decir, As-(0/1/0). **a.** Antes de la relajación. **b.** Después de la relajación.

Los resultados muestran una compresión en la geometría de la superficie, específicamente en las tres primeras capas superficiales. Este comportamiento origina cambios en las longitudes de enlace, observándose una disminución significativa para todos los enlaces al finalizar la relajación. En la posición As-(0/1/0) la impureza de C presenta una distancia de enlace con el átomo de Ga3 (n_3 del sustrato) o C-Ga3 de 2.05 Å, alrededor de 18 % más pequeña que la distancia de enlace C-Ga3 antes de la relajación (2.50 Å). La longitud de enlace Ga2-C presenta una menor desviación (~ 10.8 %), con respecto al valor antes de la relajación (2.49 Å). La mayor desviación se obtuvo en la distancia del enlace de la impureza y el átomo de Ga de la primera capa (n_1) o C-Ga1, con un resultado de ~ 19 % más pequeña que la longitud de enlace C-Ga1 antes de la relajación (2.45 Å). La separación del biplano atómico de la superficie d_{12} era de 0.697 Å antes de la relajación, mientras que después de la relajación es de 0.59 Å. El cambio en estos parámetros origina un ángulo de *buckling* de 25.9° , que es alrededor de 3.1° menor que el de la superficie limpia (29°). Antes de la relajación la distancia d_{23} era de 1.496 Å, mientras que después de la relajación es de 1.12 Å, lo que indica una contracción de 25.1%. Los anteriores desplazamientos atómicos originan una reducción de 0,807 Å en el espesor de la terraza atómica en dirección del eje z.

El reordenamiento de la estructura atómica en la superficie (110)GaAs-1x1 debido a la presencia del átomo de C en el sitio As-(0/1/0), se atribuye a la diferencia de electronegatividades entre el átomo de C (2,55) y el átomo de Ga (1,81). El átomo con mayor electronegatividad (carbono) atrae los electrones de los átomos de Ga y crea una

polarización de cargas, que comprime los enlaces. Se puede inferir que la mayor desviación (enlace C-Ga1), se debe a que el átomo de Ga1 posee un menor número de coordinación, por lo cual es fuertemente atraído por el átomo de C, en comparación con aquellos que se encuentran en las capas más internas del sustrato. Estos últimos están ligados más fuertemente con los átomos de las capas fijas, y tienen un mayor número de coordinación.

En la Figura 5.20. se presenta la estructura de bandas del modelo As-(0/1/0) en condiciones de mínima energía, calculada con la aproximación GGA a $P = 0$ GPa y $T = 0$ K. Se ubica el nivel del Fermi en el cero de la energía. Los niveles de Fermi se encontraron en $-0,948$ eV y -0.403 eV para la reconstrucción As-(0/1/0) y la superficie limpia (110)GaAs, respectivamente. Lo anterior indica un corrimiento de -0.545 eV en el nivel de Fermi cuando el átomo de C sustituye un átomo de As en la posición (0/1/0).

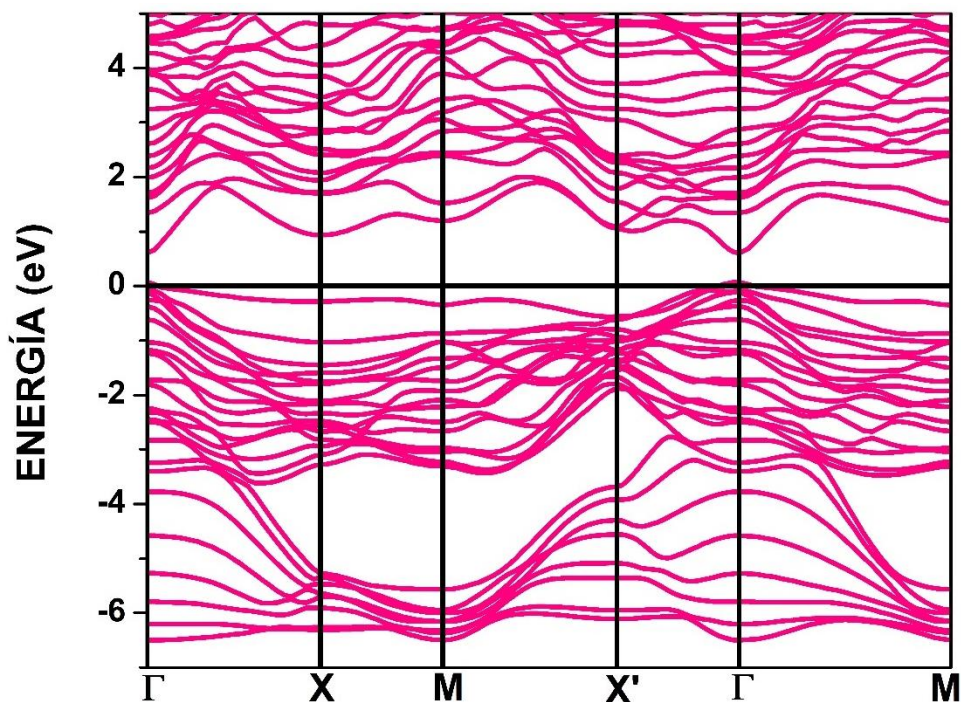


Figura 5. 20. Estructura de bandas de la configuración As-(0/1/0), en condiciones de mínima energía a lo largo de algunos caminos de alta simetría en la primera zona de Brillouin, calculada con la aproximación GGA a 0 GPa y 0K

La figura 5.20 muestra que la estructura de bandas del modelo As-(0/1/0) presenta un comportamiento semimetálico, con una brecha de energía prohibida directa en el punto $\Gamma-\Gamma$ con valor de 0,527 eV. Este valor es $\sim 0,198$ eV más pequeño con respecto al valor de la brecha prohibida obtenida para la superficie limpia del (110)GaAs (0,725eV). Este comportamiento indica que el estado de defecto observado alrededor del nivel de Fermi

contiene una banda parcialmente llena, con contribución de los electrones de los orbitales presentes en el máximo de la banda de valencia.

En la Figura 5.21, se presentan las curvas de DOS total y parcial de los átomos As1, Ga1, Ga2 y C de la reconstrucción As-(0/1/0). Para As y Ga sólo se presentan las contribuciones de los orbitales s y p debido a que la contribución de los orbitales d se encuentra en la región profunda, y es insignificante para el rango estudiado. El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi. Por debajo del nivel de Fermi se encuentra la BV en el rango de -7 eV a 0 eV , y por encima se localiza la BC.

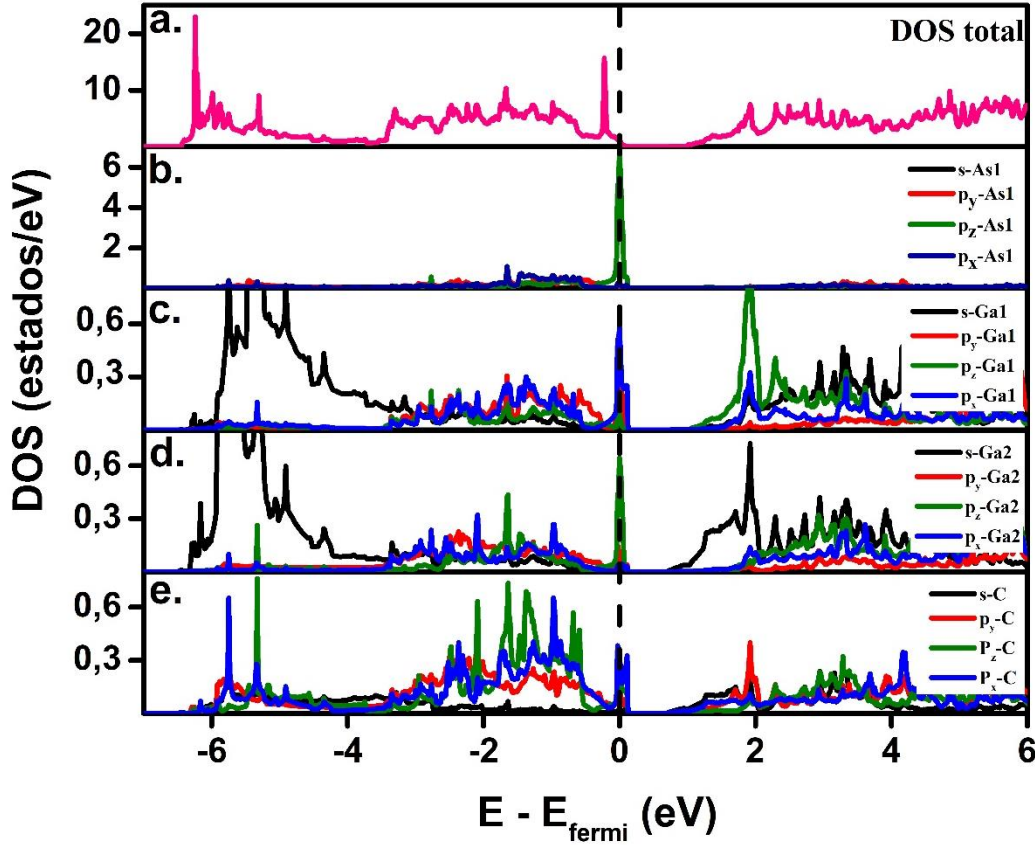


Figura 5. 21. Densidad de estados (DOS) del modelo As-(0/1/0) en condiciones de mínima energía, calculada con la aproximación GGA a 0 K y 0 GPa. **a.** DOS total, **b.** DOS parcial por orbitales del átomo de As1 de la primera capa del sustrato, **c.** DOS parcial por orbitales del átomo de Ga1 de la primera capa del sustrato, **d.** DOS parcial por orbitales del átomo de Ga2 de la segunda capa del sustrato. **e.** DOS parcial por orbitales del átomo de C.

Se observa en la región de -6 eV a $\sim -3\text{ eV}$ que los electrones de los átomos As1 y C, están dispersos, mientras en la región profunda de la BV se observan estados de defecto en $\sim -6,5\text{ eV}$ y $\sim -4,5\text{ eV}$. El primero de esos estados está formado por los electrones 4s del Ga1 (ver Figura 5.21.c), y el segundo formado por los electrones 4s del Ga2 (ver Figura 5.21.d). Se observa que las curvas de las DOS de los electrones $2p_y\text{-C}$ y $4p_y\text{-Ga1}$ presentan formas similares en la misma ventana de energía $\sim -6\text{ eV}$ a $\sim 1,5\text{ eV}$, lo que indica hibridación de esos orbitales. El nivel de defecto parcialmente ocupado alrededor del nivel

de Fermi observado en la estructura de bandas (Figura 5.20), está formado principalmente por los orbitales $4p_z$ -As1, $4p_x$ -Ga1 y $4p_z$ -Ga2, con una menor contribución de los orbitales $2p_x$ -C.

La función trabajo Φ está definida como la diferencia de energía entre el nivel de vacío (E_{vac}) y el nivel de Fermi (E_{fermi}) [116]:

$$\Phi = E_{vac} - E_{fermi}. \quad (5. 2)$$

Con el fin de determinar la función trabajo Φ , se calculó el potencial efectivo promedio paralelo a la superficie en función de z (dirección [110]). Se obtuvo un valor de 3.838 eV para la E_{vac} , como se muestra en la Figura 5.22. Con este resultado se determinó la Φ por medio de la ecuación 5.2, obteniéndose un valor de $\Phi = 4,820 \text{ eV}$. Dado que no se encontró reporte teórico ni experimental sobre este parámetro, se procedió determinar Φ en la superficie limpia (110)GaAs-1x1, obteniéndose un valor de $\Phi_{(110)\text{GaAs}} = 4.665 \text{ eV}$. Este resultado está en buen acuerdo con el reporte teórico de 4.780 eV , calculado con la aproximación LDA [116] y con el reporte experimental de 4.710 eV [117].

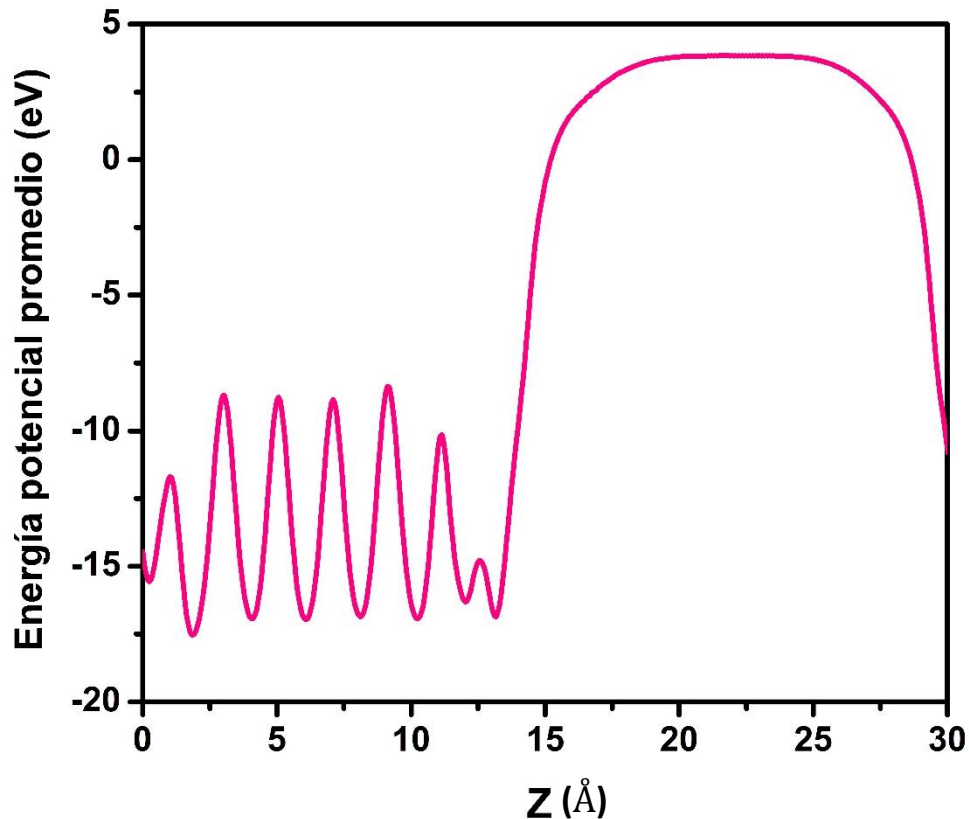


Figura 5. 22. Potencial efectivo para el modelo As-(0/1/0) en condiciones de mínima energía. El potencial fue promediado paralelo a la superficie y se grafica en función a la distancia z de la terraza atómica.

De los resultados se infiere que la incorporación de C en el sitio As-(0/1/0) en la superficie (110)GaAs-1x1, conlleva al aumento de 0.155 eV en la Φ con respecto al valor en la superficie limpia. Los valores de la función trabajo para la reconstrucción As-(0/1/0) y la superficie limpia (110)GaAs, se ubican en la región ultravioleta (λ entre 4 a 400 nm) con $\lambda = 257\text{ nm}$ y 266 nm , respectivamente.

También se observa que la terraza atómica no interactúa con la imagen creada por las condiciones de contorno en la dirección z. Esto se debe a que presenta un valor constante en el centro de la región de vacío, hecho que valida la selección del espesor de la región de vacío.

6. ADSORCIÓN E INCORPORACIÓN DE MEDIA MONOCAPA DE CARBONO EN LA SUPERFICIE (110)GaAs

En este capítulo, se describe los procesos de adsorción e incorporación de media monocapa de carbono sobre la superficie (110)GaAs, con las geometrías 1x2 y 2x1.

6.1. Adsorción e incorporación de media monocapa de carbono en la superficie (110)GaAs en la geometría 1x2

Con el fin de realizar un estudio acerca de la adsorción de media monocapa de carbono ($\frac{1}{2}$ -MC) sobre la superficie (110)GaAs con geometría 1x2, se usaron los modelos propuestos por Schmidt *et al.*, [53] para los sitios de adsorción. Estos modelos se basan en la adsorción de cadenas de carbono de diferentes formas y orientación.

En la Figura 6.1.a, se muestra el modelo ECLS (*The epitaxial continued layer structure*) o estructura de capa epitaxial continuada. En esta configuración, se adsorben cadenas en zig-zag de átomos de C-ad paralelas a la dirección [001] sobre los enlaces sueltos de los átomos de Ga y As de la capa superior. En la Figura 6.1.b, se muestra el modelo de cadena lineal (MCL). En este último modelo se pueden adsorber cadenas lineales de átomos de C-ad en la dirección [001] en la parte superior de la segunda fila de los átomos de Ga.

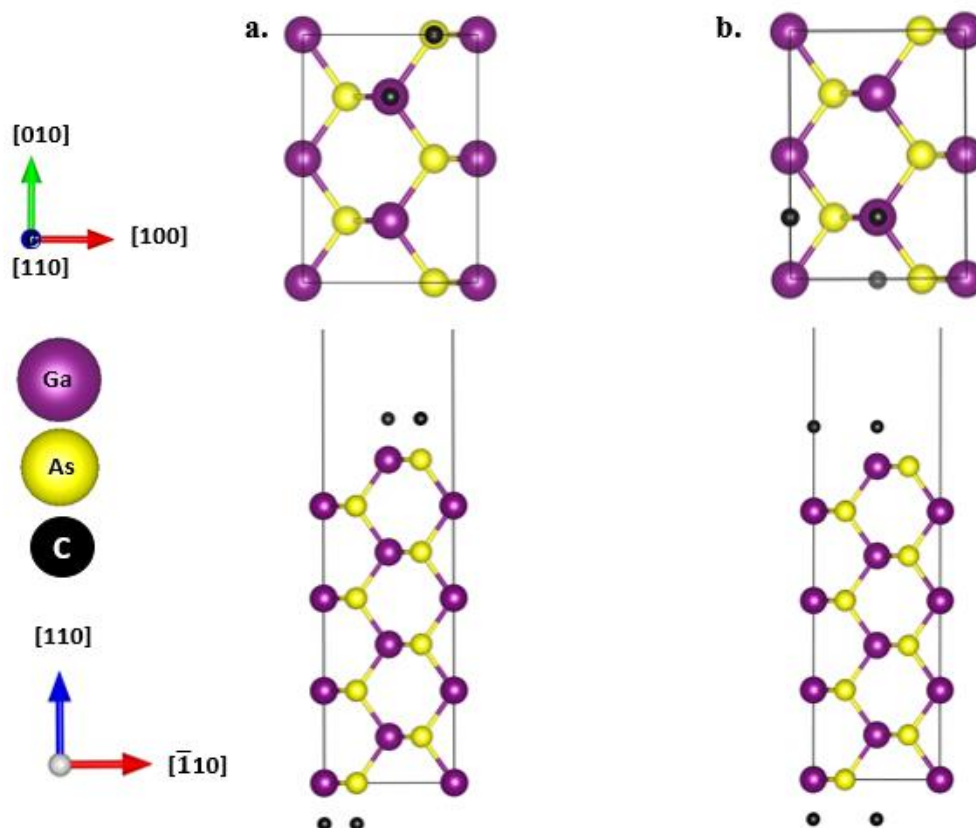


Figura 6. 1. Estructura esquemática de la vista lateral para los dos modelos de adsorción de $\frac{1}{2}$ -MC de C en la superficie (110)GaAs-1x2 sin relajar. **a.** Modelo ECLS **b.** Modelo MCL.

Para cada modelo, se realizaron cálculos de la energía de formación mediante la ecuación (2.33), bajo las condiciones de cálculo discutidas en la sección 3.4, con el fin de definir el modelo más estable energéticamente. En la Figura 6.2, se puede observar que la reconstrucción con el modelo ECLS presenta una menor energía de formación (9,98 eV). Este resultado indica que esta reconstrucción es la más favorable energéticamente para adsorber $\frac{1}{2}$ -MC de C-ad en la superficie (110)GaAs-1x2. La reconstrucción obtenida usando el modelo MCL, muestra una energía de formación de 0,89 eV mayor que la obtenida para el modelo ECLS, por lo tanto, la adsorción tipo MCL no es recomendable energéticamente.

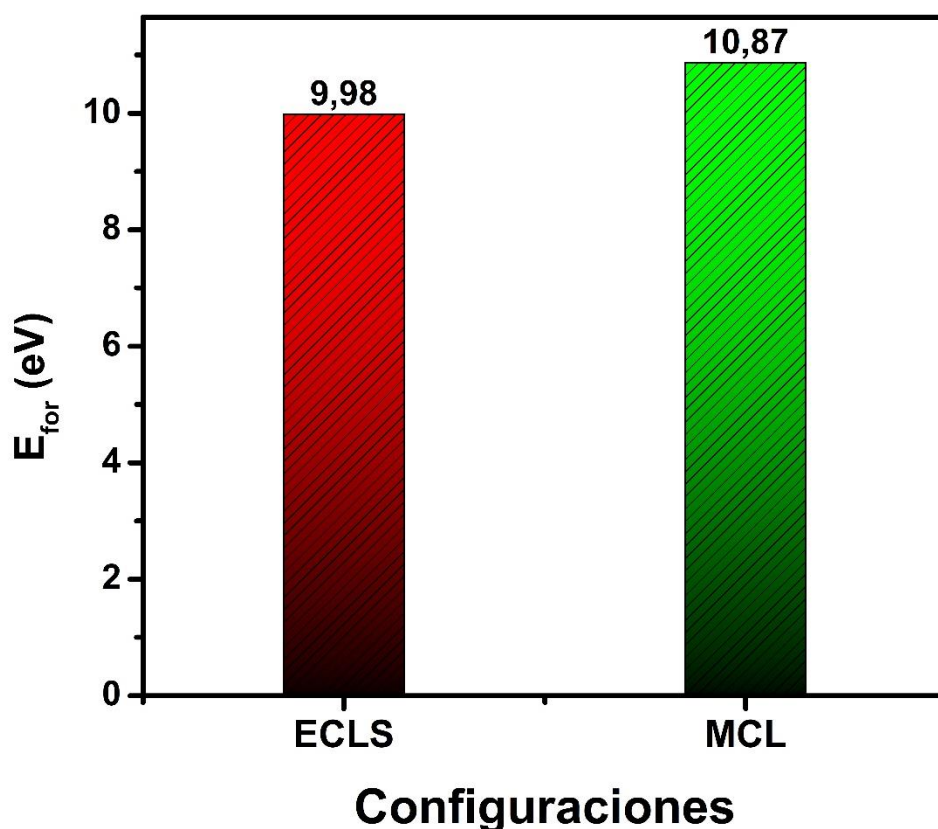


Figura 6. 2. Energías de formación de los sistemas considerados usando los modelos ECLS y MCL para el estudio del proceso de adsorción de $\frac{1}{2}$ -MC de carbono en la superficie (110)GaAs-1x2.

Para estudiar la incorporación de $\frac{1}{2}$ -MC de C en la superficie (110)GaAs-1x2, se usaron los modelos ECLS y MCL utilizados en el proceso de adsorción. La incorporación de carbono usando el modelo ECLS, se realiza sustituyendo un átomo de Ga y un átomo de As de la capa superior de la superficie por átomos de carbono. La sustitución se realiza en ambas caras de la terraza atómica. Cuando se utiliza modelo MCL, se realiza una incorporación sustitucional y una incorporación intersticial en la dirección [001] en la

segunda fila de los átomos de Ga, por átomos de C. Estas sustituciones se realizan en la primera capa de la terraza atómica. Las notaciones utilizadas para el proceso de incorporación son I-ECLS e I-MCL, para los dos modelos descritos. La letra I denota incorporación de átomos de carbono.

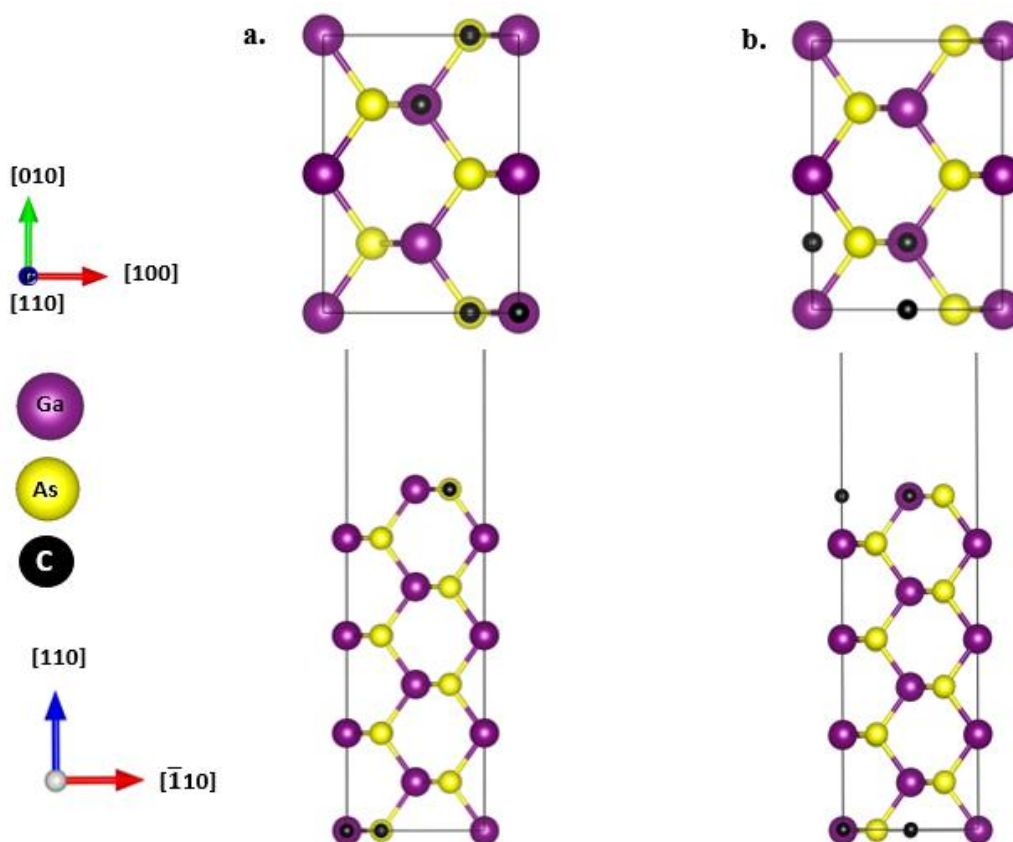


Figura 6. 3. Estructura esquemática de la vista superior y lateral para los dos modelos de incorporación de $\frac{1}{2}$ -MC de C en la superficie (110)GaAs-1x2 **a.** Modelo I-ECLS) **b.** Modelo I-MCL.

Se realizaron cálculos de energía de formación, mediante la ecuación (2.33) para las configuraciones propuestas en el estudio de la incorporación de $\frac{1}{2}$ -MC de carbono en la superficie (110)GaAs-1x2. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.4. La configuración que presenta la menor energía de formación corresponde a la estructura más estable.

La Figura 6.4, muestra que el modelo I-ECLS presenta una energía de formación 1,93 eV más baja que la del modelo I-MCL, lo que indica que la configuración I-ECLS es favorable energéticamente para incorporar $\frac{1}{2}$ -MC de carbono en la superficie (110)GaAs-1x2.

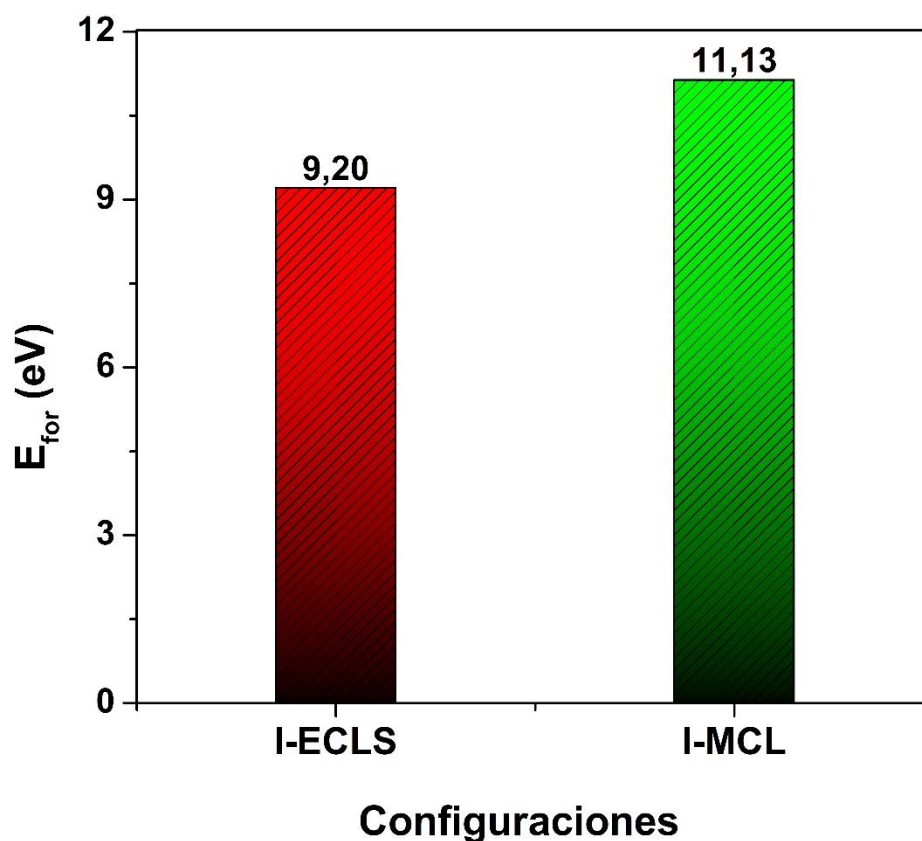


Figura 6. 4. Energía de formación de los sistemas considerados usando los modelos I-ECLS y I-MCL para estudiar la adsorción de $\frac{1}{2}$ -MC de carbono en la superficie (110)GaAs-1x2.

6.2. Adsorción e incorporación de media monocapa de carbono en la superficie (110)GaAs en la geometría 2x1

Para el estudio de la adsorción de $\frac{1}{2}$ -MC de carbono en la superficie (110)GaAs-2x1, se usó un modelo conocido como estructura de cadena perdida (ECP). En este modelo, la configuración corresponde a un modelo ECLS en el que faltan todas las segundas cadenas de zig-zag C-C paralelas a la dirección [010], tal como se muestra en la Figura 6.5.

Por otra parte, el estudio del proceso de incorporación de $\frac{1}{2}$ -MC de carbono en la superficie (110)GaAs-2x1 se realizó usando el modelo ECP. Para este caso, se realizó una incorporación sustitucional de los átomos de Ga y As por átomos de carbono, en las segundas cadenas en zig-zag paralelas a la dirección [010]. Estas sustituciones se realizaron en la segunda capa atómica de la superficie (110)GaAs-2x1. La notación utilizada para este modelo es I-ECP, que se muestra en la Figura 6.6.

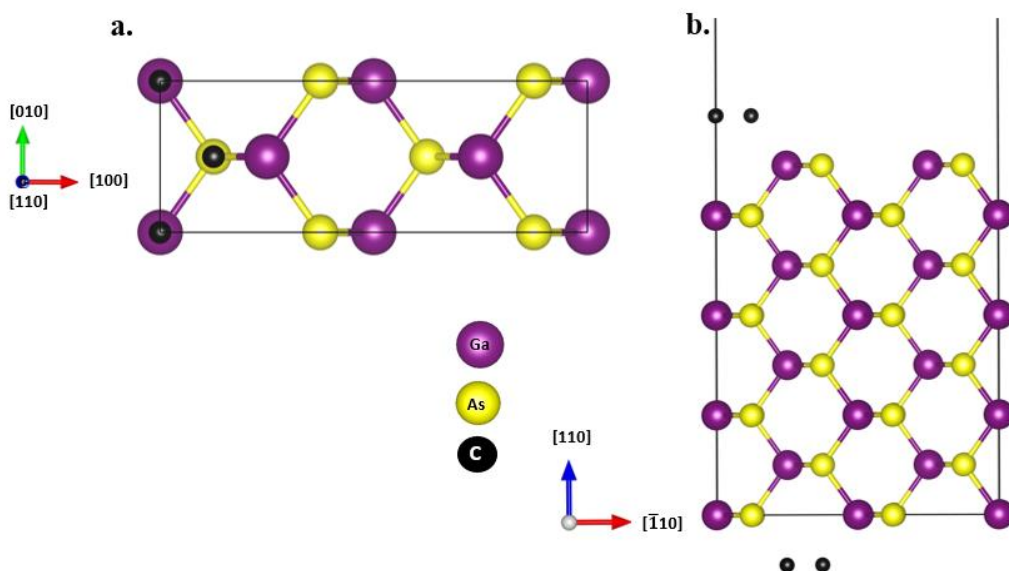


Figura 6. 5. Estructura esquemática para la adsorción de $\frac{1}{2}$ -MC de C en la superficie (110)GaAs-2x1 sin relajar usando el modelo ECP **a.** Vista superior **b.** Vista lateral.

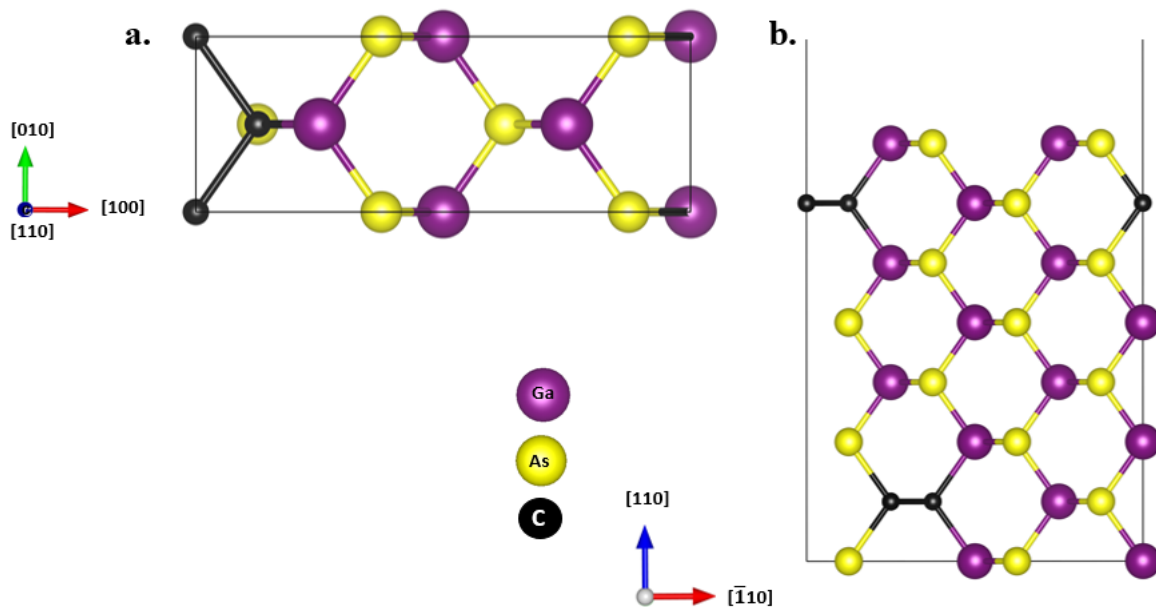


Figura 6. 6. Estructura esquemática para la incorporación de $\frac{1}{2}$ -MC de C en la superficie (110)GaAs-2x1 sin relajar usando el modelo I-ECP. **a.** Vista superior **b.** Vista lateral.

Por medio de la ecuación (2.33) se calculó la energía de formación para los estructuras con carbonos adsorbidos e incorporados en la superficie GaAs(110)-2x1, usando los modelos ECP y I-ECP, respectivamente. Para cada modelo se obtuvo una E_{for} de 16,911 eV y 15,268

eV, respectivamente. Se observa que la E_{for} del modelo de adsorción ECP en la geometría 2x1, es 1,643 eV mayor que la del modelo de incorporación I-ECP. Esto indica que la incorporación de $\frac{1}{2}$ MC de carbono en la configuración I-ECP, es más favorable energéticamente.

6.3. Comparación energética entre los efectos de adsorción e incorporación en las geometrías 1x2 y 2x1

Con el fin de comparar los resultados obtenidos para todas las configuraciones propuestas para los procesos de adsorción e incorporación de $\frac{1}{2}$ -MC de carbono, se realiza un diagrama de energías de formación con todos los modelos descritos. Para ello, se calculan las energías de formación relativas como una función del potencial químico del As, que varía entre un límite inferior ($\mu_{\text{As}} - \mu_{\text{As(vol)}} = -0,704 \text{ eV}$) y un límite superior ($\mu_{\text{As}} - \mu_{\text{As(vol)}} = 0$). Se ha tomado como cero energético, la energía de formación en función del potencial químico del As, de la superficie limpia relajada (110)GaAs. Para realizar el cálculo de esta E_{for} en función de μ_{As} , se utiliza la ecuación (5.1). El diagrama de las energías de formación relativa calculadas en función del potencial químico de As para las estructuras analizadas se muestra en la Figura 6.7.

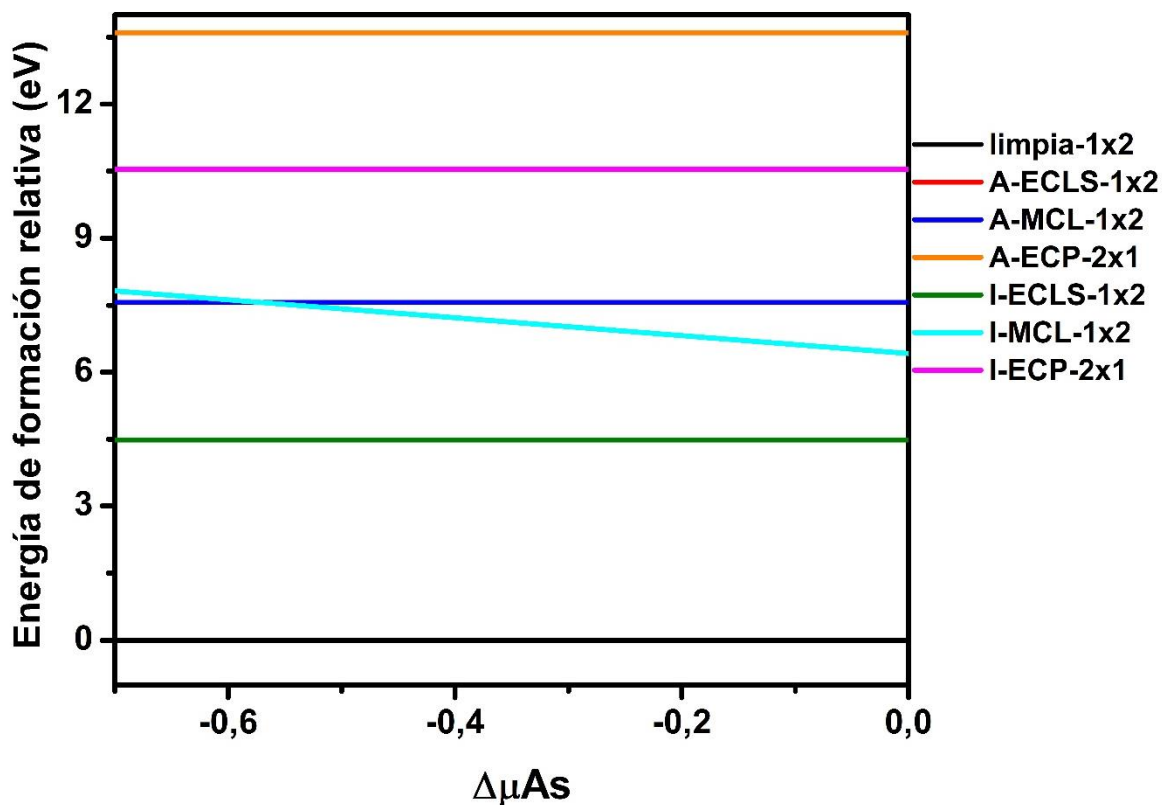


Figura 6. 7. Energías de formación relativas en función al potencial químico relativo del As ($\mu_{As} - \mu_{As(vol)}$) para varias configuraciones de adsorción e incorporación de carbono en la superficie (110)GaAs con geometrías 1x2 y 2x1. Se ha tomado como cero de la energía, la $E_f(\mu_{As})$ de la superficie limpia relajada. La notación está definida en las secciones 6.1 y 6.2.

La Figura 6.7, muestra que las estructuras estudiadas con adsorción e incorporación de carbono en la superficie (110)GaAs con geometrías 1x2 y 2x1, no dependen de las condiciones de enriquecimiento atómico, excepto al modelo correspondiente a la incorporación I-MCL. A medida que las condiciones se hacen más ricas en As se aumenta la estabilidad del modelo I-MCL, pero aun así este modelo muestra ser desfavorable energéticamente. Para cualquier valor del potencial químico en el rango permitido, se observa que el modelo I-ECLS, es más estable que todos los modelos considerados, seguido por el modelo ECLS por una diferencia de energía de $\sim 2,1$ eV, en el rango -0,704 eV a -0,18 eV. El modelo de adsorción ECP, presenta la mayor energía de formación de las configuraciones consideradas, por lo que se considera que este modelo es desfavorable energéticamente.

En la Figura 6.8, se muestra un esquema de la reconstrucción obtenida para la adsorción de $\frac{1}{2}$ -MC de C en el sitio I-ECLS, que corresponde a la reconstrucción más estable.

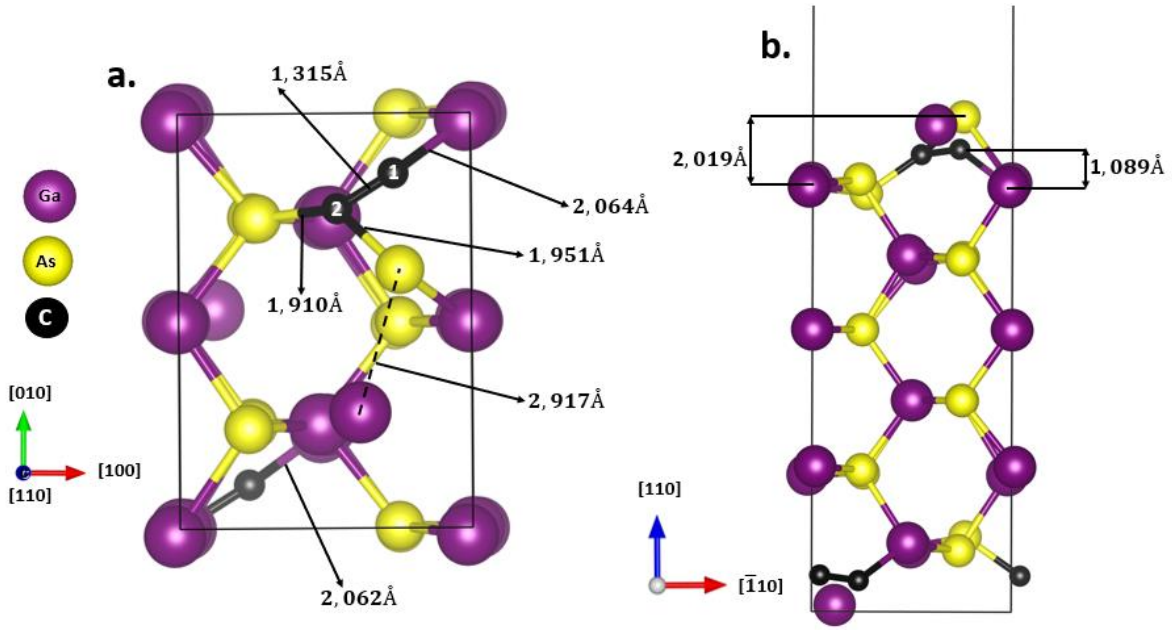


Figura 6. 8. Estructura esquemática calculada de la superficie (110)GaAs-1x2 para la reconstrucción I-ECLS (a) Vista superior, (b) Vista lateral.

La estructura atómica inicial de la estructura con modelo I-ECLS se construyó a partir de la superficie ideal (110)GaAs-1x2 (ver Figura 3.5). En esta estructura los átomos presentan la misma longitud de enlace con sus próximos vecinos (2.032 \AA), y una distancia interplanar de 2.011 \AA . Para identificar los átomos de carbono incorporados en la superficie (110)GaAs-1x2 se enumeraron como 1 y 2, donde C_1 indica el átomo de carbono que sustituye al átomo de As en la primera capa del sustrato a lo largo del eje y (dirección [010]), mientras que el C_2 indica el átomo de carbono que sustituye al Ga en esta misma dirección (ver Figura 6.8).

En la reconstrucción I-ECLS con geometría 1x2, las impurezas de C presentan una distancia de enlace C_1-C_2 de 1.315 \AA , alrededor de 47% más pequeña que la distancia de enlace C_1-C_2 antes de la relajación. La distancia de enlace de la impureza de C_2 con el átomo de As de la primera capa del sustrato C_2-As1 es de 1.910 \AA , lo que indica una contracción de $\sim 23\%$ con respecto a la distancia de enlace antes de la relajación. Este mismo comportamiento se presenta en la distancia de enlace del C_1 y el átomo de Ga en la segunda capa del sustrato C_1-Ga2 con una contracción de $\sim 17\%$. La contracción de los enlaces C_2-As1 y C_1-Ga2 , origina una disminución de $\sim 0.013 \text{ \AA}$ en la distancia entre los átomos $As1$ y $Ga2$ con respecto a la distancia $As1-Ga2$ antes de la relajación. Después de la relajación, la distancia interplanar d_{23} es de 1.089 \AA , lo que indica una contracción de $\sim 47\%$ y 26% , con respecto a la distancia d_{23} antes de la relajación de la superficie ideal y la distancia d_{23} de la superficie limpia relajada (1.478 \AA), respectivamente.

La reconstrucción atómica de la superficie (110)GaAs-1x2 originada por la presencia de las impurezas de C en el modelo I-ECLS, se atribuye a la mayor electronegatividad del átomo de C en comparación a la de los átomos de As y Ga. Lo anterior hace posible una atracción electrónica entre estos átomos, lo que disminuye su longitud de enlace y polariza las cargas hacia el átomo de C. Este comportamiento también puede ser debido a la diferencia de radios covalentes del C (0.77 Å) en comparación al del As (1.21 Å). Esto permite que se presenten interacciones atractivas entre la impureza y sus próximos vecinos.

En la Figura 6.9, se presenta la estructura de bandas del modelo I-ECLS, en condiciones de mínima energía a 0 GPa y 0K, calculada con la aproximación GGA-PBE. Se ubicó el nivel de Fermi en el cero de la energía. Los niveles de Fermi se encontraron en -0,6195 eV y -0,4852 eV para la reconstrucción I-ECLS y la superficie limpia relajada (110)GaAs-1x2, respectivamente. Lo anterior indica un corrimiento de 0,143 eV en el nivel de Fermi cuando se incorpora ½ MC de carbono usando el modelo I-ECLS. La Figura 6.9.(a), muestra la estructura de bandas de la superficie limpia (110)GaAs-1x2. En la relación de dispersión se observa la presencia de niveles de defectos dentro de la brecha de energía prohibida. Estos niveles se ubican en la parte superior de la BV y en la región inferior de la BC. La estructura de bandas de la superficie limpia presenta una brecha de energía prohibida directa $\Gamma - \Gamma$ con un valor de 0,712 eV. En la estructura de bandas de la reconstrucción I-ECLS, se presenta un comportamiento similar. El mínimo de la BC está a 0,729 eV por encima del nivel de Fermi, lo que indica un aumento de 0.017 eV en la brecha de energía prohibida para modelo de incorporación I-ECLS con geometría 1x2. Estos resultados indican que la reconstrucción I-ECLS presenta un comportamiento semiconductor directo. Este resultado es de gran importancia tecnológica, si se posibilita la implementación del modelo I-ECLS en las nuevas tecnologías de dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos.

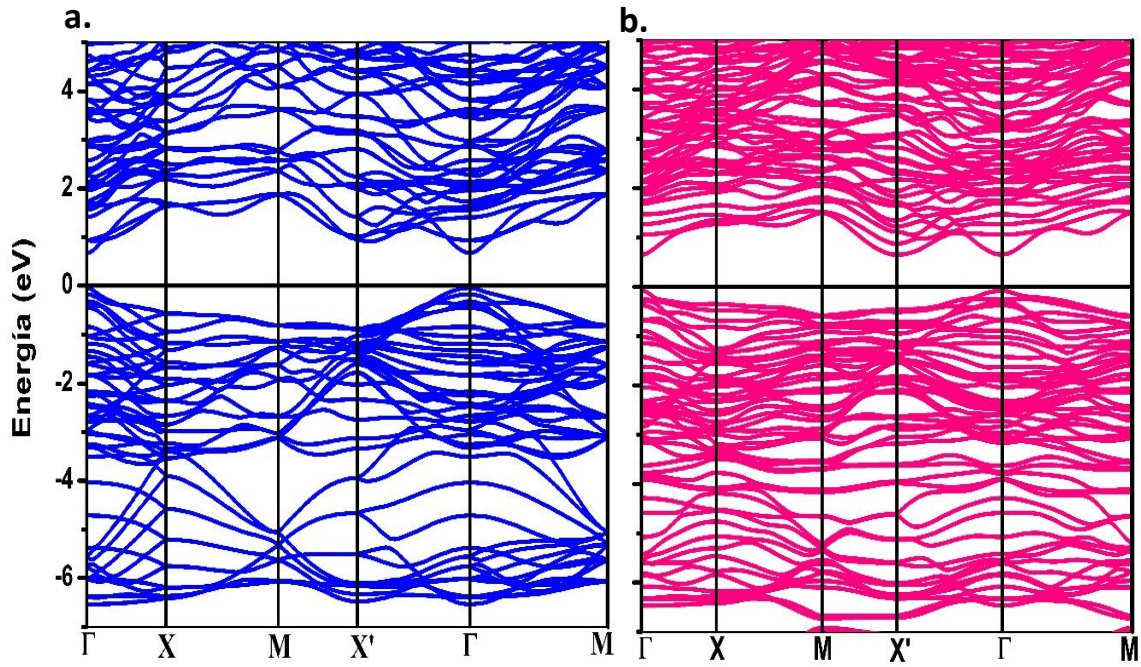


Figura 6. 9. Estructura de bandas en condiciones de mínima energía a lo largo de algunos camino de alta simetría en la primera zona de Brillouin, calculados con la aproximación GGA-PBE a 0 GPa y 0K. **(a)** Superficie limpia (110)GaAs-1x2, y **(b)** Reconstrucción ECLS-I-1x2.

En la Figura 6.10. (a)-(f), se presentan las curvas de DOS total para la reconstrucción I-ECLS y DOS parcial por orbitales de los átomos C_1 , C_2 , As1 (átomo de As de la primera capa del sustrato), As2 (átomo de As de la segunda capa del sustrato) en la dirección [010], Ga1 (Ga de la primera capa del sustrato), Ga2 y Ga3 (átomos de Ga de la segunda capa de la superficie) en la dirección [010] y en la dirección [100], respectivamente. Para los átomos de As y Ga sólo se dibujaron las contribuciones de los orbitales s y p , debido a que la contribución de los orbitales d está en la región profunda, y es insignificante para el rango estudiado. El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi. Por debajo del nivel de Fermi se encuentra la BV en el rango de -7 eV a 0 eV, y por encima se localiza la BC.

En la DOS, se observa que la reconstrucción I-ECLS presenta una brecha de energía prohibida entre el nivel de Fermi y el borde inferior de la BC de $0,729$ eV en acuerdo con la Figura 6.9.b; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.** Se distinguen densidades de estado en la zona inferior de la BC con probable hibridación de los orbitales $p-C_1$ y $p-C_2$ en la ventana de energía comprendida entre $0,72$ eV a $3,5$ eV. Este mismo comportamiento se observa para los orbitales $p-Ga2$ y $p-As2$. En el rango de ~ -0.7 eV y el nivel de Fermi, se presentan densidades de estados con formas muy similares entre los orbitales de los átomos en la superficie. Lo anterior indica la hibridación de los orbitales p de los átomos $C_1, C_2, As2, As1, Ga2$ y $Ga3$. Estas hibridaciones están asociadas con los cuatros niveles de defecto ubicados en el máximo de BV (ver Figura 6.9). Cada nivel de defecto está

constituido por las hibridaciones de los orbitales p-C₁ y p-As1, p-C₂ y p-As1, p-Ga2 y p-C₂, p-Ga2 y p-As2.

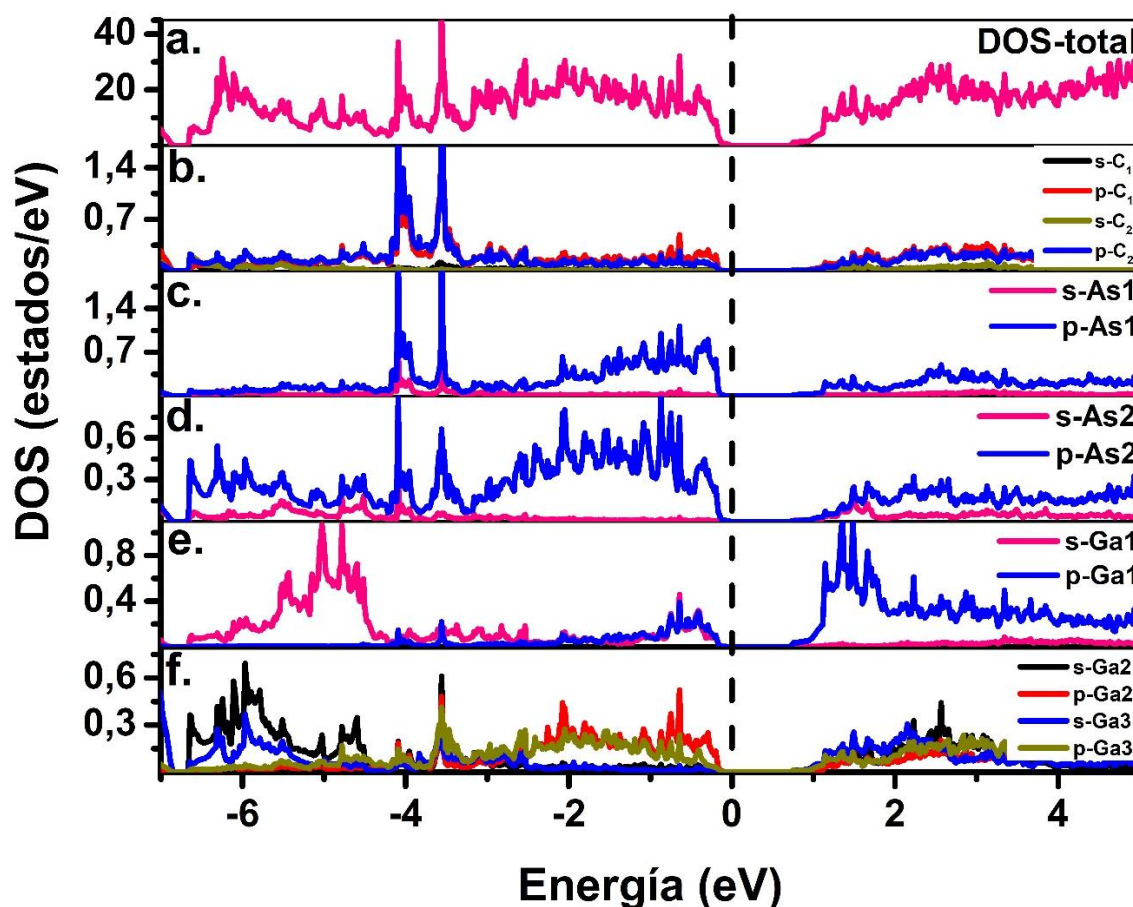


Figura 6. 10. Densidad de estados (DOS) de la reconstrucción más estable para la incorporación de media monocapa de C usando el modelo I-ECLS en la superficie (110)GaAs-1x2, calculada con la aproximación GGA a 0 K y 0 GPa. (a) DOS total, (b) DOS parcial por orbitales para los átomos C₁ y C₂, (c) DOS parcial por orbitales para el átomo de As1, (d) DOS parcial por orbitales para el átomo de As2, (e) DOS parcial por orbitales para el átomo de Ga1, y (f) DOS parcial por orbitales para los átomos Ga2 y Ga3.

Por otro lado, en la Figura 6.9.b se observa que la curva de la DOS de los electrones s-C₁ y s-C₂ presentan formas muy similares en la misma ventana de energía, entre -7 eV y 0 eV, lo cual indica hibridación de los orbitales s-C₁ y s-C₂ en la BV. Un comportamiento similar exhibe los electrones p de estos átomos (C₁ y C₂), en la ventana de energía comprendida entre -6 eV y -1 eV. Estas hibridaciones entre los orbitales s y p de los átomos C₁ y C₂ indican que la reconstrucción I-ECLS presenta un doble enlace C=C. Este resultado es coherente con la longitud de enlace obtenida en el análisis estructural para el enlace carbono-carbono (1,315 Å). Este resultado está en muy buen acuerdo con el reporte experimental de la longitud de un doble enlace C=C de $1,31 \pm 0,5$ [118].

7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En el presente trabajo se estudiaron los procesos de adsorción e incorporación de carbono en la superficie (110)GaAs con geometrías 1x1, 1x2 y 2x1, mediante cálculos de primeros principios en el marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT). Para ello se consideraron varias configuraciones de mayor simetría, y se determinaron las energías de formación para predecir las estructuras más estables energéticamente. Posteriormente, se calcularon las propiedades estructurales y electrónicas de los modelos con mayor estabilidad energética.

- Se obtuvo una reducción de 0,218 en la brecha de energía prohibida cuando se pasa del volumen de GaAs a la superficie limpia (110)GaAs-1x1.
- La constante de red de la superficie de GaAs(110)-1x1 con átomos de carbonos incorporados o adsorbidos, disminuye ligeramente con respecto a la de la superficie limpia (110)GaAs-1x1. Este comportamiento se debe a que el radio covalente del carbono (0,77 Å) es más pequeño que el radio covalente de los átomos de As (1,21 Å) y de Ga (1,24 Å).
- Los cálculos de energía total en el proceso de adsorción de carbono en la superficie (110)GaAs-1x1, muestran que el sitio con mayor favorabilidad energética es T_{1c} , mientras que la adsorción en los sitios T_3 y B_{1b} es completamente desfavorable.
- Otro hallazgo importante es que en la incorporación de átomos de C en la superficie (110)GaAs-1x1 prefieren ocupar las posiciones de los átomos de As, en vez de las posiciones de los átomos de Ga.
- En la incorporación de átomos de C en la superficie (110)GaAs-1x1, se encontró que la configuración más favorable energéticamente es As-(0/1/0), con mayor estabilidad en condiciones ricas en Ga.
- Se encontró que la incorporación de un átomo de C en la posición As-(0/1/0) induce un comportamiento semimetálico en la superficie (110)GaAs-1x1, debido a la presencia de estados de defecto. Además, la impureza de C origina una contracción de 0,807 Å en el espesor de la terraza atómica en dirección del eje z.
- La incorporación de carbono en la superficie (110)GaAs-1x1 se convierte en un proceso adecuado para establecer una estructura con carácter semimetálico. Este comportamiento es de gran importancia tecnológica, debido que estos sistemas se podrían utilizar en nuevas tecnologías de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, para diferentes aplicaciones industriales.

- Para las geometrías 1x2 y 2x1, se encontró que la incorporación de media monocapa de C sobre la superficie (110)GaAs-1x2 con el modelo I-ECLS, es más favorable energéticamente. Mientras que la adsorción de ½ MC de carbono con el modelo ECP en la geometría 2x1, es completamente desfavorable.
- Se encontró que la incorporación de ½ MC de carbono usando el modelo I-ECLS presenta un comportamiento semiconductor directo, con una brecha de energía prohibida de 0.729 eV. Este resultado obtenido es de gran importancia si se implementa el modelo I-ECLS en dispositivos electrónicos o fotovoltaicos que operen en el rango del infrarrojo.
- Cuando se incorpora ½ MC de carbono en la superficie (110)GaAs-1x2, se encontró que en la reconstrucción del modelo ECLS-I-1x2, las impurezas de carbono presentan un doble enlace C=C, mostrado por las hibridaciones entre los orbitales s-s y p-p de los átomos de C₁ y C₂, respectivamente.
- Como perspectiva de este estudio, en un trabajo posterior, se propone estudiar superceldas de mayor cantidad de átomos, con el fin de simular bajas concentraciones de C incorporado en la superficie (110)GaAs. Esto permitiría describir con mayor precisión comportamientos observados experimentalmente a bajas concentraciones de carbono.
- Para los modelos más estables en las geometrías 1x1 y 1x2 de la superficie (110)GaAs, es posible realizar un estudio de las propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas, con el fin de encontrar o verificar nuevas aplicaciones tecnológicas del material en estudio.
- En otro trabajo posterior se pretende adsorber láminas de grafeno sobre la superficie (110)GaAs, motivados por la posibilidad de sintonizar las propiedades mecánicas, electrónicas y ópticas del sistema grafeno/sustrato, para diferentes aplicaciones en nuevas tecnologías.

Se espera con estos aportes, presentar a la comunidad científica nuevos materiales con los cuales se puedan diseñar nuevos dispositivos opto-electrónicos y fotovoltaicos, o rediseñar los existentes. Además, se espera haber aportado conocimiento acerca de las características que favorecen las condiciones óptimas de crecimiento de los modelos propuestos y examinados en este estudio.

8. REFERENCIAS

- [1] Wilken Rodriguez, Hernán Bejarano, H. V. Importancia estratégica de los nuevos materiales en el desarrollo sostenible y como alternativa de competitividad. Editorial Educativa. (1999).
- [2] Herrera, H. & Mora, C. Estructura electrónica de superficies: Estados de superficie y estados resonantes del calcio. *Rev. Mex. Fis.* **52**, 534–539 (2006).
- [3] Lüth, H. *Solid surfaces, interfaces and thin films*. **4**, (Springer, 2001).
- [4] Kolasinski, K. W. *Surface science: foundations of catalysis and nanoscience*. (John Wiley & Sons, 2012).
- [5] Mönch, W. *Semiconductor Surfaces and Interfaces, Springer Series in Surface Science, Vol. 26, Springer- Verlag, Berlin Heidelberg New York 1995, ISBN 3-540- 58625- 3*, (Wiley Online Library, 1996).
- [6] Carballo, L. *INTRODUCCIÓN A LA CATÁLISIS HETEROGÉNEA*. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ingeniería, Bogotá. (2002).
- [7] Bengió, S. Study of the Adsorption of Atoms and Molecules on Silicon Surfaces : Crystallographics and Electronic Structure. (Universiad Nacional de Cuyo, 2014).
- [8] Suárez, L. M. C. *Introducción a la catálisis heterogénea*. (Univ. Nacional de Colombia, 2002).
- [9] Propiedades Sólidas Superficiales. 44–80
- [10] Duke, C. B. Semiconductor Surface Reconstruction: The Structural Chemistry of Two-Dimensional Surface Compounds. *Chem. Rev.* **96**, 1237–1260 (1996).
- [11] Melo, O. De & Larramendi, E. M. Crecimiento controlado a capas atómicas. *Rev. Cub. Física* **26**, 37–41 (2009).
- [12] Liu, L. Q., Huang, B. B., Ren, H. W. & Jiang, M. H. Surface adsorption and carbon incorporation in ALE GaAs growth process. *J. Cryst. Growth* **115**, 83–88 (1991).
- [13] Cervantes, J., Rangel, R. & Alvarado, J. TÉCNICA DE DEPÓSITO ATÓMICO EN CAPAS. 1–7
- [14] Li, J. & Kuech, T. F. Surface morphology of carbon-doped GaAs grown by MOVPE. *J. Cryst. Growth* **170**, 292–296 (1997).
- [15] Stringfellow, G. B. *Organometallic vapor-phase epitaxy: theory and practice*. (Elsevier, 1999).
- [16] Biswas, S. OPTIMIZATION OF NANOWIRE PHOTODIODE DEVICES FOR NEURONAL CELL SURVIVAL. (Lund University, 1999).
- [17] DenBaars, S. P., Maa, B. Y., Dapkus, P. D., Danner, A. D. & Lee, H. C.

- Homogeneous and heterogeneous thermal decomposition rates of trimethylgallium and arsine and their relevance to the growth of GaAs by MOCVD. *J. Cryst. Growth* **77**, 188–193 (1986).
- [18] Garcia, I., Galiana, B., Rey-Stolle, I. & Algora, C. MOVPE technology for the growth of III-V semiconductor structures. *2007 Spanish Conf. Electron Devices, Proc.* 17–20 (2007). doi:10.1109/SCED.2007.383986
- [19] Padilla, O. J. & Muños, A. F. *PRINCIPIOS DE CATALISIS APLICADOS AL CONTROL DE EMISIONES AMBIENTALES*. (2016).
- [20] Carbajo Olleros, J. Aplicación de la fotocatalisis solar a la degradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa con catalizadores nanoestructurados de TiO₂. 1–277 (2013).
- [21] Hirayama, M. & Tsukamoto, S. Incorporation of Mn atoms into the GaAs(110) surface. *J. Cryst. Growth* **378**, 50–52 (2013).
- [22] Fang, Z. & Yi, Z. Ab-initio studies on the electronic properties of Fe dopant in GaAs(1 1 0) surface. *Comput. Mater. Sci.* **118**, 4–10 (2016).
- [23] Fang, Z. & Yi, Z. Substitutional Co dopant on the GaAs(110) surface: A first principles study. *Phys. B Condens. Matter* **502**, 1–4 (2016).
- [24] De Paiva, A., Alves, J. L. A. & Leite Alves, H. W. Adsorption of Ga, In and N over GaAs(110) surfaces. *Phys. Status Solidi C Conf.* **420**, 417–420 (2002).
- [25] Hebenstreit, J., Heinemann, M. & Scheffler, M. Atomic and electronic structures of GaAs (110) and their alkali-adsorption-induced changes. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1031 (1991).
- [26] Bechstedt, F. & Scheffler, M. Alkali adsorption on GaAs(110): atomic structure, electronic states and surface dipoles. *Surf. Sci. Rep.* **18**, 145–198 (1993).
- [27] Kulkova, S. E., Khanin, D. V. & Subashiev, A. V. Simulation of Na, K, Cs and Cs(O) adsorption on GaAs(1 1 0) and (1 0 0) surfaces: Towards predictable electronic structure of activation layer. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **536**, 295–301 (2005).
- [28] Nr, Z. J. Adsorption of Potassium on Tungsten Adsorption of Potassium on Tungsten. **456**, 137–140 (2010).
- [29] Gabelman, A. Adsorption Basics : Part 1. 1–6 (2017).
- [30] Téllez, B. ADSORCIÓN DE ÁTOMOS METÁLICOS SOBRE USPERFICIES DE FOSFURO DE BORO. (BENERMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA, 2015).
- [31] Lüth, H. Surfaces and Interfaces of Solid Materials. *Cryst. Res. Technol.* **31**, 150 (1996).
- [32] Groß, A. *Theoretical surface science: A microscopic perspective. Theoretical Surface Science: A Microscopic Perspective* (2009). doi:10.1007/978-3-540-68969-0

- [33] PREP, M. Adsorption, Definition, Causes, Examples, Chemistry Study Material. Available at: <https://www.emedicalprep.com/study-material/chemistry/surface-chemistry/adsorption/>.
- [34] Webb, P. a. Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis. *MIC Tech. Publ.* **13**, 1–4 (2003).
- [35] Králik, M. Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chem. Pap.* **68**, 1625–1638 (2014).
- [36] Verduch, a G. Imperfecciones en sólidos cristalinos. 77–99 (1964).
- [37] Smith, William & Hashemi, J. *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. (2006).
- [38] Kittel, C., McEuen, P. & McEuen, P. *Introduction to solid state physics*. **8**, (Wiley New York, 1996).
- [39] Medina Sierra, J. C. Efecto del dopaje con elementos lantánidos sobre las propiedades ópticas, estructurales y fotocatalíticas de TiO₂. (2014).
- [40] Askeland, D. R. & Phulé, P. P. *The science and engineering of materials*. (Springer, 2003).
- [41] Boucenna, M. & Bouarissa, N. Predicted electronic properties of GaAs under hydrostatic pressure. *Mater. Chem. Phys.* **84**, 375–379 (2004).
- [42] Duke, C. B., Richardson, S. ., Paton, A. & Kahn, A. THE ATOMIC GEOMETRY OF GaAs(110) REVISITED. *Surf. Sci.* **127**, L135–L143 (1983).
- [43] Arabi, H., Pourghazi, A., Ahmadian, F. & Nourbakhsh, Z. First-principles study of structural and electronic properties of different phases of GaAs. **373**, 16–22 (2006).
- [44] Nunez, C. G., Ghita, D. & García, B. J. Sn doped GaAs by CBE using tetramethyltin. *Proc. 8th Spanish Conf. Electron Devices, CDE'2011* 8–10 (2011). doi:10.1109/SCED.2011.5744204
- [45] Cho, A. Y. Impurity profiles of GaAs epitaxial layers doped with Sn, Si, and Ge grown with molecular beam epitaxy. *J. Appl. Phys.* **46**, 1733–1735 (1975).
- [46] Nishizawa, J. I., Shinozaki, S. & Ishida, K. Properties of Sn-doped GaAs. *J. Appl. Phys.* **44**, 1638–1645 (1973).
- [47] Northrup, J. E., Zhang, S. B. & Qdp, E. D. defect energetics: **47**, 6791–6794 (1993).
- [48] Sun, Z. Z., Yoon, S. F., Tan, K. H., Zhang, R. & Jiang, J. Incorporation efficiency of carbon in GaAs using carbon tetrabromide in solid source molecular beam epitaxy. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **22**, 1017 (2004).
- [49] Kasahara, K. Surface emitting devices with distributed Bragg reflectors grown by highly precise molecular beam epitaxy. **127**, 1–4 (1993).
- [50] Jones, R. & Öberg, S. Theory of Carbon Complexes in Gallium Arsenide and Aluminium Arsenide. *Mater. Sci. Forum* **143–147**, 253–258 (1994).

- [51] R. Jones, S. Ö. Theory of the structure and dynamics of the C impurity and C-H complex in GaAs. *Phys. Rev. B* **44**, 3673–3677 (1991).
- [52] Gant, H. & Monch, W. Chemisorption-Induced Defects on GaAs(110) Surfaces. **48**, 512–515 (1982).
- [53] Schmidt, W. G., Wenzien, B. & Bechstedt, F. Chemisorption of antimony on GaAs(110). *Phys. Rev. B* **49**, 4731–4744 (1994).
- [54] Usanmaz, D., Çakmak, M. & Ellialtıoğlu, Ş. Atomic and electronic structure of group-IV adsorbates on the GaAs(0 0 1)-(1 × 2) surface. *Surf. Sci.* **603**, 2683–2687 (2009).
- [55] Macdonald, A. H., Schiffer, P. & Samarth, N. Ferromagnetic semiconductors: Moving beyond (Ga,Mn)As. *Nat. Mater.* **4**, 195–202 (2005).
- [56] González Hernández, R. J. Adsorción y difusión de metales de transición 3d sobre la superficie (0001)GaN. Estudio mediante DFT. *Director* 131 (2010).
- [57] Garzon Lopez, J. P. Estudio de las propiedades estructurales y electronicas de la perovskita compleja La₂BiMnO₆. (2016).
- [58] Matsika, S. The Born-Oppenheimer approximation. *J. Chem. Phys.* **133**, 224103 (2010).
- [59] Kohanoff, J. *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*. (Cambridge University Press, 2006).
- [60] Requema, a & Romero, F. La aproximación de Born-Oppenheimer.
- [61] Carrión, S. M. Estudio teórico de las propiedades estructurales, electronicas, y de reactividad química de nanoestructuras de molibdeno. (Universidad Nacional de la Plata, 2013).
- [62] Daniel Duarte. Cálculo de propiedades estructurales, electrónicas y topológicas del Al₂TiO₅ usando DFT. (Universidad EAFIT, 2015).
- [63] Cerezo, J. caracterización teórica de la acción de ácidos grasos y carotenoides en membranas y fotosistemas. (Universidad de Murcia, 2015).
- [64] Sancho, J. carlos. La teoría del funcional densidad y las ecuaciones variacionales de kohn-Sham: aportación de nuevos aspectos sobre sus posibilidades y limitaciones. (Universidad de Alicante, 2014).
- [65] P. Hohenberg, W, K. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* **7**, 1912–1919 (1973).
- [66] Richard M. Martin. *Electronic Structure Base Theory and Pratical Methods*.
- [67] Sahni, V. The Hohenberg-Kohn Theorems and Kohn-Sham Density Functional Theory. in *Quantal Density Functional Theory* 99–123 (Springer, 2004).
- [68] Rico, J. Estudio DFT de las propiedades estructurales y electronicas del X₂O (X = Cu , Ag , Au). (Universidad Distrital Francisco José de Caldas, 2016).

- [69] Oswaldo, W. & Correa, S. Cálculos estructurales, electrónicos y magnéticos para el compuesto Sr_2MnO_6 mediante DFT. (Universidad Nacional de Colombia, 2013).
- [70] Silva, E. C. A. y J. F. R. FALLAS DE LA APROXIMACIÓN LDA (Local Density Approximation) EN LA. **37**, 405–417 (2005).
- [71] José, M. & Rico, E. Adsorción , crecimiento e incorporación de átomos de carbono en GaN : un estudio basado en DFT Adsorción , crecimiento e incorporación de átomos de carbono : un estudio basado en DFT. (2016).
- [72] Víctor Mendoza-Estrada. Estudio de las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de $\text{Co}_x\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-(x+y)}\text{O}$ a través de la teoría del funcional de la densidad. (2003).
- [73] Mendoza, V. Estudio de las Propiedades Estructurales, Elásticas, Electrónicas y Térmicas del InAs. (2017). doi:10.19053/01211129.v26.n46.2017.7320
- [74] Montero, D. A. J. Estudio mecano-cuántico de materiales desde primeros principios: propiedades elásticas y estabilidad del EuVO 4. (Universidad de la laguna, 2014).
- [75] Jagger, R. Adsorción y difusión de átomos de metales de transición Zirconio (Zr) o Vanadio (V) sobre la superficie (0001) AlN. (Universidad del Norte, 2012).
- [76] Pueyo, L. Estructura electrónica de superficies y sólidos I . Estructura electrónica de los sólidos. (Universidad de Oviedo, 2005).
- [77] Kiejna, A. *et al.* Comparison of the full-potential and frozen-core approximation approaches to density-functional calculations of surfaces. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **73**, 6–9 (2006).
- [78] Viñes Solana, F. Estudio de la estructura y reactividad de superficies y nanopartículas de carburos de metales de transición. *Doctor* 44–49 (2008).
- [79] Kim, W. Y., Choi, Y. C., Min, S. K., Cho, Y. & Kim, K. S. Application of quantum chemistry to nanotechnology: Electron and spin transport in molecular devices. *Chem. Soc. Rev.* **38**, 2319–2333 (2009).
- [80] Qian, G. X., Martin, R. M. & Chadi, D. J. First-principles study of the atomic reconstructions and energies of Ga- and As-stabilized GaAs(100) surfaces. *Phys. Rev. B* **38**, 7649–7663 (1988).
- [81] Lopez, W. Estudios ab-initio de las propiedades estructurales y electrónicas de nuevos materiales basados en nitruros. *Universidad Nacional* (2007).
- [82] Srivastava, G. P. Atomic geometries of InP(110)-Sb(1 ML) and GaAs(110)-Sb(1 ML). **46**, 7300–7303 (1992).
- [83] Kresse, G., Marsman, M. & Furthmüller, J. Vienna Ab-initio Package Vienna Simulation: VASP the GUIDE. *VASP Man.* 237 (2014).
- [84] Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996).

- [85] Murnaghan, F. D. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **30**, 244–247 (1944).
- [86] Maria Puerto, Willian Sosa, J. R. Propiedades estructurales y electronicas del Ti calculadas mediante DFT.
- [87] Ahmed, R., Javad Hashemifar, S., Akbarzadeh, H., Ahmed, M. & Fazal-e-Aleem. Ab initio study of structural and electronic properties of III-arsenide binary compounds. *Comput. Mater. Sci.* **39**, 580–586 (2007).
- [88] Pluengphon, P., Bovornratanaraks, T., Vannarat, S. & Pinsook, U. Structural and mechanical properties of GaAs under pressure up to 200 GPa. *Solid State Commun.* **195**, 26–30 (2014).
- [89] Al-Douri, Y. Confirmation of bulk modulus model of III-V compounds under pressure effect using tight-binding method. *Optik (Stuttg.)*. **123**, 989–992 (2012).
- [90] Harrison, W. A. Electronic Structure and the Properties of Solids~ WH Freeman. *New York* (1980).
- [91] Persson, K. Materials Data on GaAs (SG:216) by Materials Project. (2014). doi:10.17188/1200591
- [92] Pupp, C., Murray, J. J. & Pottie, R. F. Vapour pressures of arsenic over InAs(c) and GaAs(c). The enthalpies of formation of InAs(c) and GaAs(c). *J. Chem. Thermodyn.* **6**, 123–134 (1974).
- [93] Filippi, C., Singh, D. J. & Umrigar, C. J. All-electron local-density and generalized-gradient calculations of the structural properties of semiconductors. *Phys. Rev. B* **50**, 14947–14951 (1994).
- [94] Hernández, J. V. Optimización y Caracterización de las Propiedades Estructurales y Electrónicas del Compuesto V5Si 3 : Un estudio DFT. (Universidad Distrital Francisco José de Caldas, 2016).
- [95] Azuhata, T., Sota, T. & Suzuki, K. Elastic constants of III - V compound semiconductors: modification of Keyes' relation. *J. Phys. Condens. Matter* **8**, 3111–3119 (1996).
- [96] Cui, H.-L., Luo, F., Chen, X.-R. & Ji, G.-F. First-principle calculations of the structure and elastic properties of GaAs under pressure. *Can. J. Phys.* **87**, 153–159 (2009).
- [97] Adachi, S. *Properties of Aluminium Gallium Arsenide*. (1991).
- [98] Hill, R. The elastic behaviour of a crystalline aggregate. *Proc. Phys. Soc. Sect. A* **65**, 349–354 (1952).
- [99] Reuss, A. Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle . *ZAMM - J. Appl. Math. Mech. / Zeitschrift für Angew. Math. und Mech.* **9**, 49–58 (1929).
- [100] Voigt, W. Lehrbuch der Kristallphysik (Teubner, Leipzig, 1928). *Google Sch.* **962**,

- (1908).
- [101] Duan, Y. H., Huang, B., Sun, Y., Peng, M. J. & Zhou, S. G. Stability, elastic properties and electronic structures of the stable Zr-Al intermetallic compounds: A first-principles investigation. *J. Alloys Compd.* **590**, 50–60 (2014).
 - [102] Blakemore, J. S. Semiconducting and other major properties of gallium arsenide. *J. Appl. Phys.* **53**, (1982).
 - [103] Cottam, R. . & Saunders, G. . The elastic constants of GaAs from 2 K to 320 K. *J. Phys C Solid State Phys* **6**, (1973).
 - [104] Garland, C. W. & Park, K. C. Low- Temperature Elastic Constants of Gallium Arsenide. *J. Appl. Phys.* **33**, 759–760 (1962).
 - [105] Piesbergen, U. Semiconductors and Semimetals Vol. 2. K. WILLARDSON A. C. BEER, Acad. Press. Inc 49 (1966).
 - [106] Kyutt, R. N. Mean-Square Displacements of Atoms and Debye Temperatures of III-V Crystals. *Sov. Phys. Solid State*, **20**, 227–229 (1978).
 - [107] Katsunori Yamaguchi, Yoshiyuki Chiba, Masahito Yoshizawa, K. K. Low Temperature Specific Heat of GaP, 1 : nP, GaAs and InAs Compounds. *J. Japan Inst. Met.* **60**, 1181–1186 (1996).
 - [108] Thompson, A. G., Cardona, M., Shaklee, K. L. & Woolley, J. C. Electoreflectance in the GaAs-GaP alloys. *Phys. Rev.* **146**, 601–610 (1966).
 - [109] Rushton, P. P., Clark, S. J. & Tozer, D. J. Density-functional calculations of semiconductor properties using a semiempirical exchange-correlation functional. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **63**, 1–5 (2001).
 - [110] A.R. Lubinsky, C.B. Duke, B. W. L. and P. M. Semiconductor surface reconstruction: the rippled surface of GaAs(110). *Phys. Rev. Lett.* **36**, 1058–1061 (1976).
 - [111] Geometría molecular. Available at: <http://infosquier.blogspot.com/2009/11/geometria-molecular.html>. (Accessed: 21st November 2018)
 - [112] orbitales moleculares. Available at: http://www.edu.xunta.gal/centros/iesfranciscodavinarey/system/files/u49/Hibridacion_exemplos_debuxos.pdf. (Accessed: 21st November 2018)
 - [113] Alves, J. L. A., Hebenstreit, J. & Scheffler, M. Calculated atomic structures and electronic properties of GaP, InP, GaAs, and InAs (110) surfaces. *Phys. Rev. B* **44**, 6188–6198 (1991).
 - [114] Ludeke, R. & Koma, A. Electronic surface states on clean and oxygenexposed GaAs surfaces. **241**, (2014).
 - [115] Liu, W., Zheng, W. T. & Jiang, Q. First-principles study of the surface energy and work function of III-V semiconductor compounds. *Phys. Rev. B -*

Condens. Matter Mater. Phys. **75**, 1–8 (2007).

[117] Gobeli, G. W. & Allen, F. G. Photoelectric properties of cleaved GaAs, GaSb, InAs, and InSb surfaces; comparison with Si and Ge. *Phys. Rev.* **137**, A245–A254 (1965).

[118] L.G, W. *Quimica organica*. (2012).